I. Synthese 1,1-diarylsubstituierter Arabite.
II. Zur Kenntnis des 1,1-Diphenylglycerins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

vorgelegt von

Max Kinscher
approb. Nahrungsmittelchemiker
aus Fürstenwalde.

Tag der mündlichen Prüfung: 9. März 1909.

Erlangen 1909.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

158

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät der Universität Erlangen.

Referent: Herr Professor Dr. C. Paal.
Dekan: Herr Professor Dr. E. Wiedemann.

Dem Andenken

meiner lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542704_0116

I.

Synthese 1,1-diarylsubstituierter Arabite.

Theoretischer Teil.

Es ist seit langer Zeit bekannt, dass sich Formaldehyd leicht zu Paraformaldehyd oder Trioxymethylen $(CH_2O)_3$, und bei Anwesenheit von Kalkmilch zu einer süss schmeckenden, sirupähnlichen Masse polymerisiert, die den Namen Formose erhalten hat und aus Isomeren von der Formel $C_6H_{12}O_6$ besteht.

Während Buttlerow[1]), der zuerst zu letzterem wirklich zuckerähnlichen Produkt gelangte, es jedoch nicht eingehend untersuchte, konnte E. Fischer in diesem Gemenge die α-Akrose nachweisen. Hiermit war der Anfang zur Zuckersynthese gelegt, und E. Fischer's Forschungen und Erfolgen verdankt man wesentlich die gegenwärtige Kenntnis über Konstitution und chemisches Verhalten der Zuckerarten. Er stellte von den einfachsten organischen Verbindungen ausgehend den Traubenzucker synthetisch dar und baute dessen Kohlenstoffkette bis zu den Nonosen auf.

Diese Verlängerung des Kohlenstoffskeletts in den Molekülen, wie überhaupt alle Synthesen, wurden vor dem Jahre 1900 ausser mittelst der Blausäureaddition[2])

1) Compt. rend. 53, 143.

2) Ber. chem. Ges. 19, 3033; 20, 282.

mit Hilfe der Zink- oder Quecksilberalkyle, ferner der Natrium- und Kupferverbindungen der Acetylene und später der Magnesiumalkyle[1]) ausgeführt. Während jedoch die einen infolge ihrer leichten Selbstentzündung und Giftigkeit, die anderen ihrer schwierigen Darstellung wegen die Anwendung sehr erschwerten, erwiesen sich letztere, wie nach näherer Untersuchung Philipp Löhr[2]) zeigte, infolge ihrer Nichtflüchtigkeit, Unschmelzbarkeit und Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln für den direkten Ersatz der Zinkalkyle als unbrauchbar.

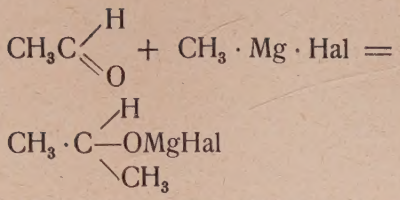
Da entdeckte im Jahre 1899 Barbier[3]) die sogenannten gemischten Organomagnesiumverbindungen, indem er die Darstellung der Magnesiumalkyle umging und an deren Stelle erfolgreich die primären Einwirkungsprodukte von Halogenalkylen auf metallisches Magnesium benutzte. Sein Schüler Grignard[4]) studierte eingehend diese Verbindungen und stellte solche zuerst in ätherischer Lösung dar. Er fand, dass diese Reaktionsprodukte von der typischen Pormel

R Mg Hal[5])

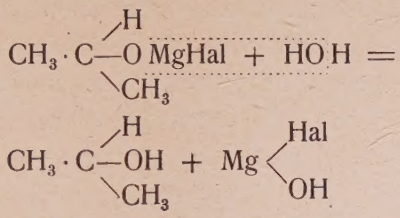
sich sehr leicht an Körper, welche die Gruppe =C=O, die sogenannte Carbonylgruppe, enthalten, anlagern, wobei sich der Kohlenwasserstoffrest an das C-Atom, der einwertige Rest MgHal an das O-Atom unter gleichzeitiger Aufhebung der Doppelbindung addiert[6]).

---

1) Annal. 276, 134 (1893).
2) Annal. 261, 72 (1890).
3) Compt. rend. 128, 110.
4) Compt. rend. 130, 1322 (1900); 132 (1901), 336, 558, 560.
5) Compt. rend. 132, 558 (1901).
6) Grignard, Annal. de l'Univ. de Lyon 1901, 1. C. B. 1901, II. 623.



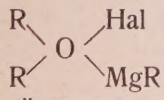
Durch Einwirkung von Wasser wird basisches Magnesiumhalogenid abgespalten, indem die OH-Gruppe des Wassers sich mit dem Rest MgHal verbindet und letzterer durch das übrig gebliebene H-Atom ersetzt wird.



Grignard fasste, da er beobachtete, dass der bei der Reaktion zur Anwendung gelangte Äther schliesslich nicht wieder quantitativ zu entfernen war[1]), die Magnesiumhalogenalkyle als Verbindungen mit Krystalläther[2]):

$$RMgHal(C_2H_5)_2O$$

auf, während Baeyer und Villiger[3]) sie als Oxonium-Verbindungen von der Formel



deuteten und so den Äther ebenfalls nicht bloss als Lösungsmittel, sondern zugleich als chemisches Agens ansahen. Endlich erhielten Brühl, Oerdt[4]) und

1) Compt. rend. 132, 839 (1901).
2) Dis. Thèses sur les comb. org. magn. etc. Lyon 1901.
3) Ber. chem. Ges. 35, 1201 (1902).
4) Ber. chem. Ges. 36, 668, 4272.

Malmgren[1]) diese Grignard'schen Verbindungen bei hoher Temperatur und zwar ohne Anwendung von Äther, und auch W. Tschelinzeff[2]) zeigte, dass die gleiche Reaktion ebenso in Benzol bei Anwesenheit einer Spur Äther gelingt. Dieser betrachtete daher den Äther nur als Katalysator und stellte ausserdem noch fest[3]), wie auch etwas später F. und L. Sachs[4]), dass man denselben sogar durch tertiäre Amine ersetzen kann.

Man gelangt nun auf die beschriebene Weise von Aldehyden[5]) zu sekundären, von Ketonen[6]) und den Estern aller einbasischen Säuren — ausgenommen die Ester der Ameisensäure, welche sekundäre Alkohole liefern — zu tertiären Alkoholen, von Estern zweibasischer Säuren analog zu zweiwertigen Alkoholen, ferner nach neueren Forschungen durch Einwirkung von trocknem CO_2-Gas auf Alkylmagnesiumhaloide zu Carbonsäuren und durch Anlagerung der Magnesiumhalogenalkyle auch an andere Gruppen, so z. B. an Nitrile zu Ketonen, von Laktonen[7]) zu tertiären Alkoholen, von den Schiff'schen Basen[8]) zu neuen sekundären Aminen u. a. m.

Von der Überlegung ausgehend, dass sich vielleicht mit Hilfe dieser so ungemein fruchtbaren Reaktion, die seither nur noch die „Grignard'sche" heisst, eine bis-

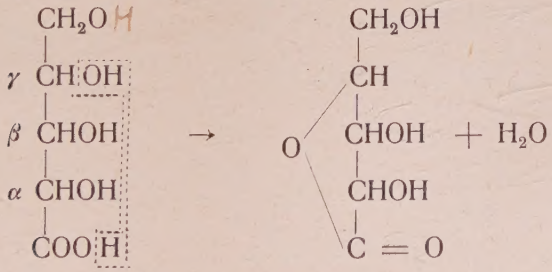
---

1) Ber. chem. Ges. 36, 2608.
2) Ber. chem. Ges. 37, 3535.
3) Ber. chem. Ges. 37, 2081.
4) Ber. chem. Ges. 37, 3088.
5) Grignard, Ann. de l'Univ. de Lyon 1901, 1. C. B. 1901. II. 623.
6) Grignard, Compt. rend. 132, 336; C. B. 1901, I. 612.
7) Ber. chem. Ges. 37, 489 (1904).
8) Ber. chem. Ges. 37, 2691; 38, 1763.

her noch nicht ausgeführte Verlängerung des Kohlenstoffskeletts der Arabinose oder ihrer Derivate mittelst Anlagerung von Kohlenwasserstoffresten an jene Kohlenstoffskelette erreichen lasse und mit Rücksicht auf die so erfolgreich von C. Paal und Fr. Hörnstein bezw. E. Weidenkaff ausgeführten Versuche mit Glycon-[1]) und Galactonsäure[2]) habe ich auf Veranlassung und unter Leitung von Heren Prof. Dr. C. Paal folgende derartige Versuche angestellt. Es erschienen hierzu natürlich nur solche Derivate der Arabinose anwendbar, die sich in Äther oder sonstigen gegen obiges Reagens indifferenten Medien lösten.

Versuche mit l-Arabonsäure.

Da, wie oben bemerkt, vor einiger Zeit J. Houben in seiner Arbeit über Cumarin zeigte, dass das Grignard'sche Reagens auch auf Laktone unter Bildung tertiärer Alkohole einwirkt, und zudem die durch Oxydation der Aldopentose entstehende Tetraxoycarbonsäure ungemein leicht in ihr Lakton übergeht,

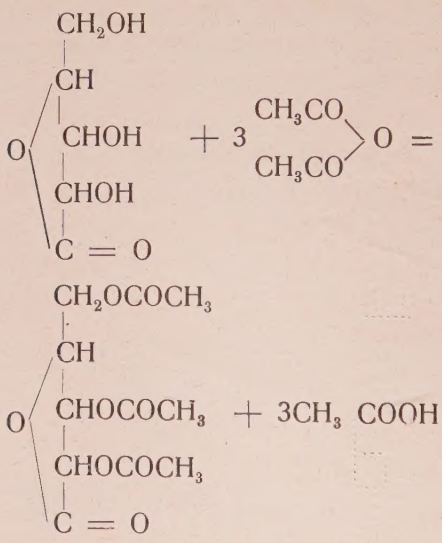


habe ich meine Versuche direkt auf diese ausgedehnt. Das Ausgangsmaterial bildete die l-Arabonsäure ($(\alpha)_D = +104^0 - 105^0$) welche aus der durch Hydrolyse von Kirschgummi zuerst hergestellten l-Arabinose

1) Ber. chem. Ges. 39, 2823 (1906).
2) Ber. chem. Ges. 39, 2827 (1906).

durch Oxydation erhalten wird. Weil jedoch das Arabonsäurelakton weder in Äther, noch in Benzol löslich ist, wurde versucht, seine noch unbekannte Acetylverbindung darzustellen, da erfahrungsgemäss die Acetylderivate sich in Äther und Benzol meist leicht lösen. Zu diesem Zwecke behandelte ich das Arabonsäurelakton mit Essigsäureanhydrid und erhielt so das gewünschte Triacetylarabonsäurelakton als eine in Äther-Benzol leicht lösliche, anfangs schwach gelblich gefärbte gummöse, allmählich krystallinisch werdende weisse, optisch aktive und zwar schwach linksdrehende Substanz.

Der chemische Vorgang lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

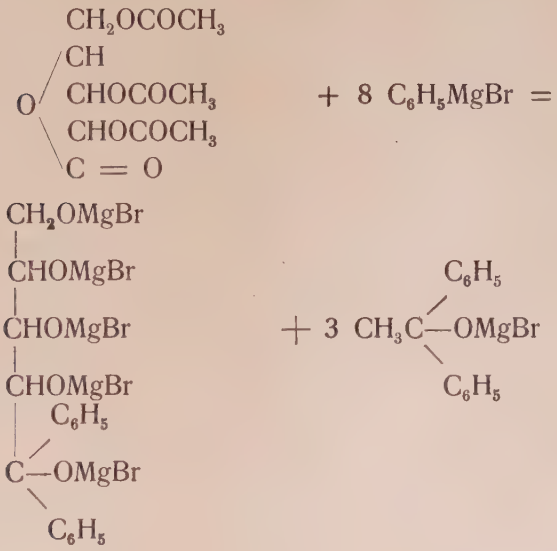


Triacetylarabonsäurelakton.

Auf dieses Acetolakton liess ich nun überschüssiges Phenylmagnesiumbromid einwirken, zersetzte nach beendeter Reaktion die Reaktionsprodukte mit Eis und verdünnter Schwefelsäure und gelangte auf diese Weise

zu einem optisch aktiven und zwar stark rechtsdrehenden, gut kristallysierten, diphenylierten Carbinol, dem der Name „1,1-Diphenylpentit“ bezw. 1,1-Diphenylarabit“ zukommt.

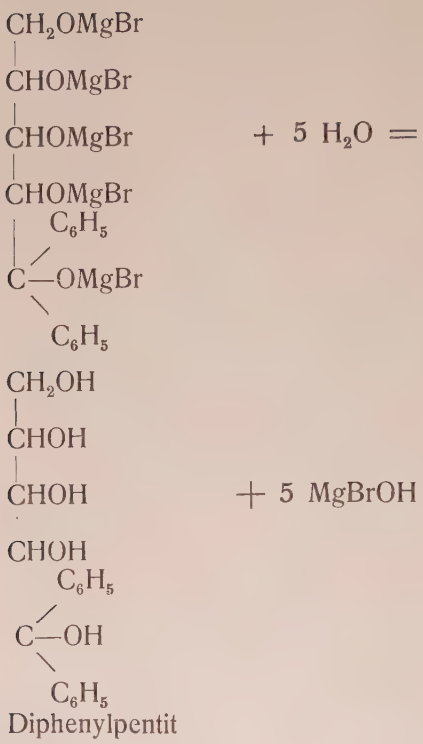
Die theoretisch erforderlichen Mengen wurden nach folgender Gleichung berechnet, weil zu erwarten war, dass hierbei die Reaktion in analoger Weise wie bei der von C. Paal und Fr. Hörnstein bezw. E. Weidenkaff beobachteten Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Tetraacetylglyconsäurelakton[1]) bezw. Tetraacetylgalactonsäurelakton[2]) verlaufen würde:



Der chemische Vorgang bei der Zersetzung ist folgender:

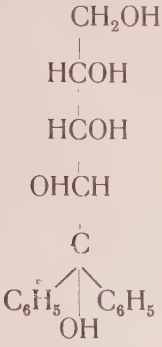
---

1) Ber. chem. Ges. 39, 2823 (1906).
2) Ber. chem. Ges. 39, 2827 (1906).

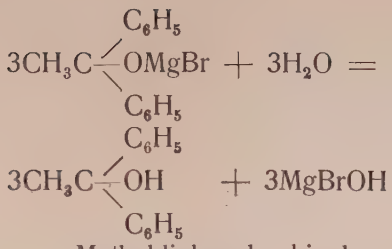


Diphenylpentit

oder mit Rücksicht auf sein optisches Drehungsvermögen als Raumformel geschrieben:



Nebenher bildet sich in reichlicher Menge Methyldiphenylcarbinol, da das Phenylmagnesiumbromid auch mit den Acetylresten in Reaktion tritt.

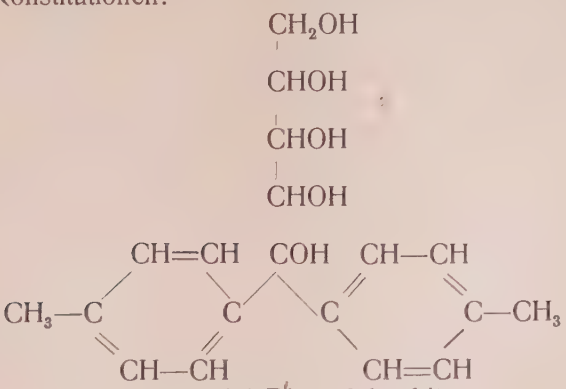


Methyldiphenylcarbinol.

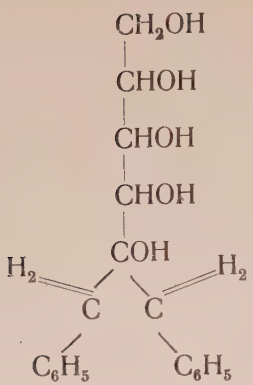
Die Analysenresultate des Diphenylarabits stimmen auf die oben aufgestellte Konstitutionsformel.

Versuche mit p-Bromtoluol und Benzylchlorid.

Analog der Darstellung des 1,1-Diphenylarabits versuchte ich, zumal da dieser bezüglich seines spezifischen Drehungsvermögens gegenüber dem Ursprungskörper, dem Acetolakton, so interessante Eigenschaften zeigte, auch noch einige andere diarylsubstituierte Pentite und zwar einen p-Ditolyl- bezw. Dibenzylpentit darzustellen. Für ersteren bediente ich mich Parabromtoluols, während für letzteren reinstes Benzylchlorid zur Anwendung kam. Ich gelangte auch auf diese Weise einerseits zu einem stark rechtsdrehenden ditolylierten, andererseits zu einem schwach rechtsdrehenden dibenzylierten Carbinol, welche die Bezeichnungen „1,1-Di-p-tolylarabit bezw. 1,1-Dibenzylarabit“ erhielten. Beide Körper sind in reiner Form schön krystallisiert zu gewinnen und besitzen folgende Konstitutionen:



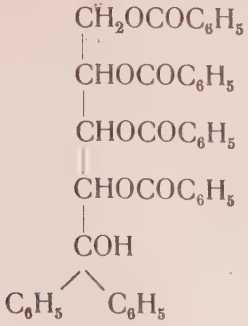
1,1-Di-p-tolylarabit.



1,1-Dibenzylarabit.

Benzoylierung des 1,1-Diphenylarabits.

Nach anfänglich erfolglos versuchter Benzoylierung des Diphenylarabits durch ein bis zwei Stunden langes Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid sowohl bei 128° als auch bei 145° geschah darauf die Benzoylierung mittelst überschüssigem Benzoylchlorid in Aceton-Wasserlösung bei Gegenwart von Natronlauge. Auf diese Weise wurde auch in schön krystallinischer Form und sehr guter Ausbeute ein benzoylierter Diphenylpentit erhalten, in welchem vier Hydroxylwasserstoffatome durch je einen Benzoylrest ersetzt sind. Diesem „Tetrabenzoyl-1,1-Diphenylpentit“ kommt, wie das Analysenresultat bestätigte und auch mit Rücksicht auf die bekannte schwierige Benzoylierbarkeit tertiärer Hydroxyle folgende Konstitution zu:



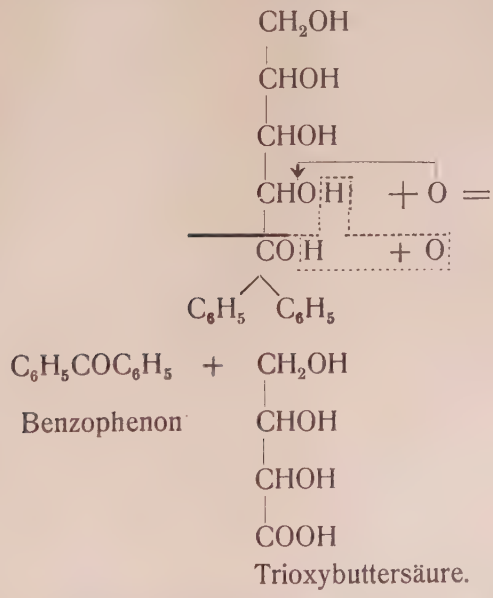
Er zeigt die sehr interessante Eigenschaft, dass ihm optisches Drehungsvermögen ganz fehlt.

Acetylierungsversuche beim Diphenylpentit mit Essigsäureanhydrid lieferten nur harzige Produkte.

Oxydationsversuche.

I. mit 2 Atomen O auf ein Mol. Diphenylarabit.

Von der Tatsache ausgehend, dass bei einem tertiären Alkohole durch Oxydation das Molekül direkt gespalten wird unter Bildung von Verbindungen, deren jede eine kleinere Anzahl von C-Atomen enthält, versuchte ich mittelst Kaliumpermanganat den Diphenylarabit zu oxydieren und zwar ihm zunächst zwei Sauerstoffatome auf je ein Molekül zuzuführen. Es musste nach folgendem Formelbild Benzophenon abgeschieden werden und eine Trioxybuttersäure entstehen:



Trioxybuttersäure.

Das durch Ausschütteln mit Äther von dem übrigen Oxydationsprodukt getrennte Benzophenon konnte nun

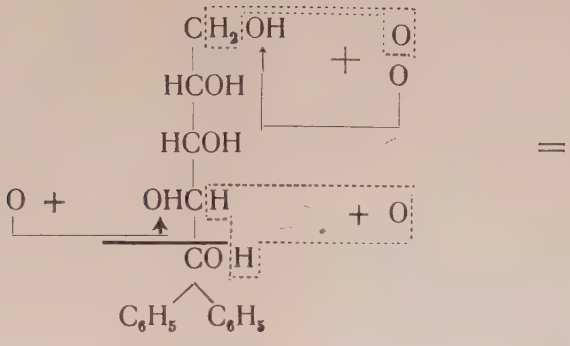
auch als Benzophenonphenylhydrazin vom Schmelzpunkt 137°[1]) charakterisiert werden, während jedoch die erwartete Säure oder ihr Lakton, bezw. deren Benzoylderivat, trotz Überführung des anfangs entstandenen leicht löslichen Kaliumsalzes einmal in das betreffende schwer lösliche Blei- und nachher Kalksalz, und sogar nach erfolgter Benzoylierung des letzteren — erfahrungsgemäss sind derartige Verbindungen sehr schwer löslich — nicht in reiner Form isoliert und nachgewiesen werden konnte. Es resultierten nämlich ganz geringe Mengen nicht angegriffenen Pentits, nicht bis zur Säure oxydierter Körper, Spuren nicht identifizierbaren, vielleicht durch tieferes Eingreifen entstandenen Zersetzungsproduktes und nur verschwindend wenig Kalksalz. Dieses reichte, trotzdem von 0,5 gr Pentit ausgegangen war, bei weitem nicht einmal für eine Analyse; bei dessen Benzoylierung erhielt ich schliesslich ausser einigen gelben, harzigen Tröpfchen nur Benzoesäure. Der nicht angegriffene Pentit wurde durch seinen Schmelzpunkt bestimmt, und das nicht ganz bis zur Säure oxydierte Produkt, also vielleicht ein Trioxyaldehyd (Erythrose od. Tetrose), wurde dadurch nachgewiesen, dass eine Probe alkalische Silberlösung schwach reduzierte.

II. mit 4 Atomen O auf ein Mol. Diphenylarabit.

In Erwartung eines regelmässigeren und besseren Verlaufs der Reaktion versuchte ich sodann eine noch weitergehende Oxydation mittelst Zuführung von vier Atomen Sauerstoff auf je ein Molekül Pentit zu erreichen, wobei neben der Abspaltung von Benzophenon Weinsäure entstehen musste. Auf diese Weise sollte aus dem rechtsdrehenden Diphenylarabit die inaktive, nicht mehr

1) Annal. 232, 228.

spaltbare Weinsäure, die Mesoweinsäure, entstehen, was durch folgendes sterisches Formelbild veranschaulicht wird:



$$2H_2O + C_6H_5COC_6H_5 + \begin{matrix} COOH \\ | \\ HCOH \\ | \\ HCOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

Das schliesslich isolierte Oxydationsprodukt lieferte fast dieselben Reaktionen wie die Mesoweinsäure und war in seinem Schmelzpunkte auch dem dieser Säure eigenen sehr nahe, konnte aber der allzu geringen Ausbeute wegen nicht näher charakterisiert werden.

Die Oxydationsversuche wurden sodann einmal mit dem einfachen Diphenylarabit, berechnet 4 Atome Sauerstoff auf je ein Mol., mittelst Chromsäure, ferner mit einem Überschuss von Brom, darauf mit dem benzoylierten in neutraler, als auch in essigsaurer Lösung (2 O auf 1 Mol.) mit KM_nO_4, dann mit ebendemselben (2 Atome O auf 1 Mol.) mittelst KM_nO_4 im Schüttelapparat, und ausserdem sowohl mit dem einfachen als auch mit dem benzoyliertem Diphenylpentit mit konzentrierter HNO_3 in der Siedehitze und mit der berechneten Menge ver-

dünnter Säure im Bombenrohr ausgeführt, jedoch sets ohne den gewünschten, ganzen Erfolg. Während allerdings beim einfachen Pentit fast stets wenigstens die Abspaltung von Benzophenon eintrat, das übrige immer ölige Oxydationsprodukt aber nicht zu identifizieren war, schien der benzoylierte Diphenylpentit, wohl geschützt durch die 4 Benzoylgruppen, nicht einmal diese Spaltung zu erfahren, da er neben ganz geringen Mengen durch vielleicht tieferes Eingreifen entstandenen Zersetzungsprodukten meistens wieder beinahe quantitativ zurückgewonnen wurde; oder es wurden bei 140° im Bombenrohr nur die Benzoylgruppen des Pentits abgespalten, was an der auf diese Weise gebildeten Benzoesäure mittelst Schmelzpunktbestimmung und Lösen in Alkalien nachgewiesen werden konnte. Das nach obigen Behandlungen ausser Benzophenon bezw. unangegriffenen Pentit oder Benzoesäure Zurückgebliebene waren immer mehr oder weniger ölige oder harzige Produkte, die nicht zum Krystallisieren zu bringen waren.

Wasserabspaltung des Diphenylarabits und Oxydation des Anhydrodiphenylarabits.

Endlich kochte ich, als letzten Versuch einer Oxydation, den Diphenylarabit mit der für 4 Atome Sauerstoff auf ein Molekül berechneten Menge Salpetersäure und etwas Wasser $^3/_4$ Stunden lang am Rückflusskühler und erhielt dabei eine trübe milchige Flüssigkeit. In der Annahme, dass sich wieder Benzophenon abgespalten habe, wurde in üblicher Weise mit Äther ausgeschüttelt. Nach Verdunsten desselben aber resultierte zu meiner Überraschung neben einigen gelblich grünen Öltröpfchen eine beträchtliche Krystallisation, bestehend aus dünnen, durchsichtigen, prismatischen Tafeln vom Schmelzpunkt 171° bis 173°. Dieser neue Körper ist

ebenfalls optisch aktiv und zwar dreht er eigentümlicherweise die Polarisationsebene stark nach links. Das mittelst wenig Äther-Petroläther von den Krystallen getrennte gelblich grüne Öl erwies sich nicht als Benzophenon; denn es entstand bei der Behandlung mit Phenylhydrazin kein Benzophenonphenylhydrazin, sondern nur eine braune, harzige, nicht krystallisierbare Masse. Ebendieselbe oben beschriebene Krystallisation erhielt ich aber auch aus der wässerigen Lösung, nachdem dieselbe mit Ammoniak neutralisiert und nur ein klein wenig auf dem Wasserbade eingeengt worden war. In der Vermutung, dass eventuell eine Nitrierung eingetreten sei, wurde mit einer Probe des Körpers die Lassaigne'sche Stickstoffreaktion angestellt, die jedoch negativ verlief. Eine nunmehr erfolgte Verbrennungsanalyse ergab als Resultat, dass der neue Körper einen Diphenylpentit darstellt, aus welchem ein Molekül Wasser ausgetreten ist entsprechend der Gleichung:

$$C_{17}H_{20}O_5 = C_{17}H_{18}O_4 + H_2O.$$

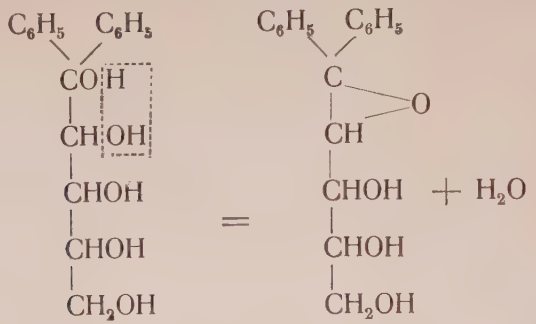
Was die Konstitution des so erhaltenen Anhydroderivates betrifft, so kommen wesentlich zwei Möglichkeiten in Betracht, wobei zu berücksichtigen ist, dass an der Wasserabspaltung in erster Linie das leicht bewegliche und reaktionsfähige, tertiäre Hydroxyl im Molekül des Pentits beteiligt sein wird. Durch die Versuche von C. Paal und E. Weidenkaff[1]) und die gleichzeitigen von Klages und Kessler[2]), sowie von Störmer und Sibbers[3]) war festgestellt worden, dass 1,1-Di-

1) Ber. chem. Ges. 39, 2062 (1906) und E. Weidenkaff: „Über die Anwendung der Grignard'schen Reaktion auf Aminosäureester", Dissertation, Erlangen 1907.

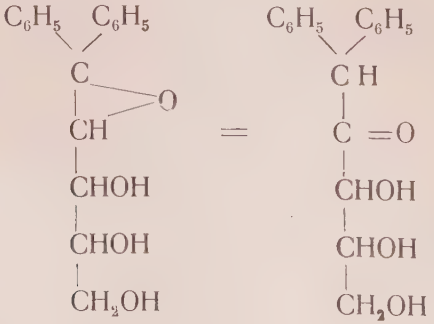
2) Ber. chem. Ges. 39, 1754 (1906).

3) Ber. chem. Ges. 39, 2293 (1906).

phenylaethylenglycol sowohl in statu nascendi, als auch durch Einwirkung wasserentziehender Agentien 1,1-Diphenylaethylenoxyd liefert, und dieses durch verdünnte Mineralsäuren in der Wärme zu 1,1-Diphenylacetaldehyd umgelagert wird. Analog konnte nun auch sich der Vorgang beim Diphenylarabit vollziehen nach der Gleichung:



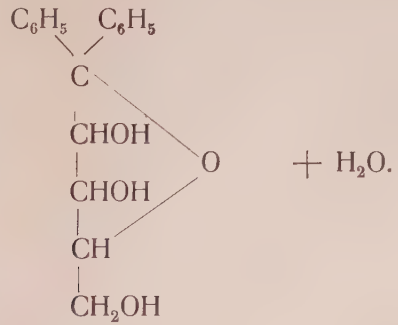
Da Diphenylanhydropentit beim längeren Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren entsteht, so liesse sich erwarten, dass das intermediär nach obiger Gleichung gebildete Äthylenoxydderivat unter dem Einfluss der Mineralsäure in analoger Weise sich zu einem Keton umlagern würde, wie sich 1,1-Diphenylaethylenoxyd beim Erhitzen mit verdünnten Säuren zu 1,1-Diphenylacetaldehyd umlagert. Dementsprechend müsste aus dem Diphenylanhydroarabit eine gemischte aromatische Ketose nach folgender Gleichung entstehen:



Dieser Auffassung widerspricht jedoch völlig das chemische Verhalten des Diphenylanhydroarabits. Ein Körper von obiger Ketosekonstitution müsste 1. bei der Oxydation mit grösster Leichtigkeit in Benzophenon und einen aliphatischen Rest gespalten werden, und 2. mit Phenylhydrazin, Semikarbazid und ähnlichen Reagentien die in der Zuckerreihe bekannten, charakterischen Kondensationsprodukte (Hydrazone, Osazone und Semikarbazone) liefern.

Beides ist nicht der Fall. Die Anhydroverbindung erweist sich gegen die genannten Basen indifferent und wird von $KMnO_4$ nur schwierig angegriffen. Mithin bleibt für den Diphenylanhydropentit als wahrscheinlichste, mögliche Formel die eines Tetrahydrofurfuranderivates.

Durch zahlreiche, frühere Untersuchungen ist ja bekannt, dass die Tendenz zur Bildung fünfgliederiger Ringe am ausgesprochendsten ist, und man wird daher, nachdem die Bildung eines Äthylenoxydderivates ausgeschlossen, die Entstehung der Anhydroverbindung nach folgender Gleichung formulieren müssen:



Mit dieser Auffassung steht völlig in Übereinstimmung seine Indifferenz gegen Phenylhydrazin etc. und seine schwierige Oxydierbarkeit. Denn es ist ganz klar, dass der heterocyklische Furfuranring dem oxydierenden Agens einen weit grösseren Widerstand entgegensetzen wird

als das leicht zerfallende, offene Kohlenstoffskelett einer Ketose (siehe oben).

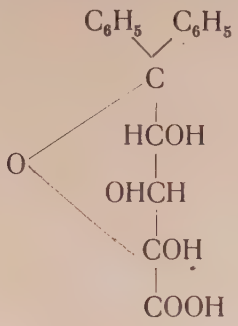
Unter diesen Verhältnissen war die Untersuchung der Oxydationsprodukte des Anhydrodiphenylarabits von ganz besonderem Interesse.

$KMnO_4$ ist in der Kälte so gut wie wirkungslos. Lässt man es jedoch in nicht allzu grossem Überschuss auf die siedende, wässerige Lösung des Pentits einwirken, so entsteht als Hauptprodukt eine Säure, welcher nach der Analyse die Zusammensetzung $C_{17}H_{16}O_6$ zukommt, neben Spuren von Benzophenon, deren Entstehung auf einen tiefer greifenden Zerfall des Moleküls zurückzuführen ist. Dass in obigem Oxydationsprodukt noch das ursprüngliche Kohlenstoffskelett des Diphenylarabits enthalten ist, ergibt sich aus der Analyse und aus seiner schweren Löslichkeit in Wasser. Hätte bei der Oxydation eine Abspaltung der aromatischen Reste stattgefunden, so hätte eine aliphatische Mono- oder Dicarbonsäure entstehen müssen, die in Wasser leicht löslich sein und deren Kohlenstoffgehalt weit unter dem tatsächlich gefundenen liegen müsste. Da der Körper eine Säure ist, die von Na_2CO_3 gelöst wird, so ist in ihr zweifellos eine Karboxylgruppe enthalten. Da sie aber noch ein weiteres Sauerstoffatom enthält, so lässt sich der Oxydationsvorgang durch folgende Gleichung ausdrücken:

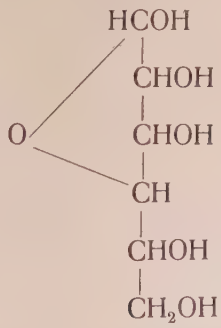
$$C_{17}H_{18}O_4 + 3O = H_2O + C_{17}H_{16}O_6.$$

Die Bildung einer Karboxylgruppe unter Erhaltung der ursprünglichen Konfiguration als Furanderivat ist nur möglich, wenn das endständige, primäre Carbinol der Anhydroverbindung in eine Carboxylgruppe übergeführt wird; und der Eintritt eines weiteren Sauerstoffatoms ist an dem zur entstandenen Carboxylgruppe in α-Stellung be-

findlichen Kohlenstoffatom anzunehmen, so dass der entstandenen Säure folgende Konstitution zukommen wird:

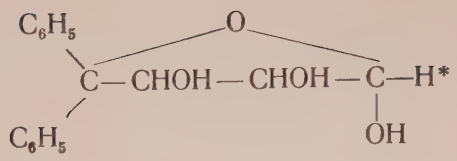


Mit dieser Auffassung steht die Tatsache im Einklang, dass die Säure durch ammoniakalische Silberlösung sofort reduziert wird. Berücksichtigt man, dass auch in den echten Zuckerarten (Aldosen) eine ganz ähnliche Konfiguration auf Grund ihres Verhaltens angenommen wird, so z. B. beim Traubenzucker:



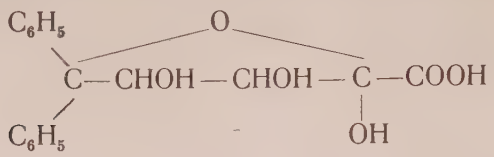
so tritt die Analogie in der Konstitution des Oxydationsproduktes mit der der Zuckergruppe deutlich hervor.

Die durch Oxydation des Anhydrodiphenylarabits entstandene Säure kann aufgefasst werden als das Derivat einer 1,1-Diphenylaldotetrose, in welcher der Aldehyd-Wasserstoff des endständigen Kohlenstoffatoms durch die Carboxylgrupge ersetzt ist:



Aldo-Erythrose

(* Aldehyd-Wasserstoff in der umgelagerten Furfuran-Form.)



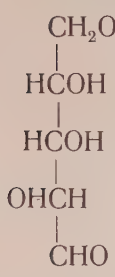
Aldo — Erythrose — Carbonsäure.

Von ganz besonderem Interesse erscheint das optische Verhalten der auf synthetischem Wege gewonnenen Produkte, das sich durch einen steten Wechsel der Drehungsrichtung und eine stetige Steigerung der optischen Drehung vom Ausgangsprodukt bis zur Erythrosecarbonsäure kundgibt:

l-Arabinose	$(\alpha)\ \overset{18}{D} = + 103{,}6^0$
l-Arabonsäureanhydrid	$(\alpha)\ \overset{17}{D} = - 67{,}33^0$
l-Triacetylarabonsäurelacton	$(\alpha)\ \overset{17{,}5}{D} = - 60{,}5^0$
1,1-Diphenyl-l-arabit	$(\alpha)\ \overset{20}{D} = + 85{,}6^0$
1,1-Diphenyltetrabenzoylpentit	$(\alpha)\ D = \pm 0^0$
1,1-Diphenyl-l-anhydroarabit	$(\alpha)\ \overset{8}{D} = - 114{,}8^0$
1,1-Diphenyl-l-erythrose-carbonsäure	$(\alpha)\ \overset{14}{D} = + 200^0$.

Praktischer Teil.

l-Arabinose.



Als Ausgangsmaterial diente die l-Arabinose, deren Darstellung anfänglich nach den Angaben von Kiliani[1]) geschah, wobei jedoch die Ausbeute gering war. Sodann stellte ich die Arabinose nach R. W. Bauer[2]) dar und erhielt aus 100 gr Kirschgummi bis zu 15 gr Arabinose. Ich konnte aber wahrnehmen, dass bei einer Hydrolisation mit 4%iger Schwefelsäure die Ausbeuten noch wesentlich grösser wurden. Dass der nach diesem Verfahren hergestellte Zucker wirklich Arabinose war, ergab sich aus seinen Eigenschaften. Der Schmelzpunkt des Präparates lag zwischen 158° und 159°; der in der Literatur angegebene liegt bei 160°. Das spezifische Drehungsvermögen: (α) D betrug + 103,6°; 0,2012 gr Substanz wurden in 20,0131 gr Wasser gelöst und bei 18° polarisiert:

---

1) Ber. chem. Ges. 19, 3030.

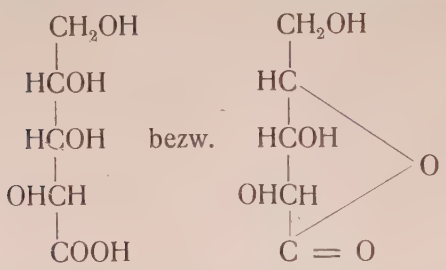
2) Journ. d. Chem. 34, 47 pag.

p = 1,042
l = 200 mm $\alpha = +2{,}17^0$ (Mittel aus drei Ablesungen)
d = 1,006

ergibt: $(\alpha)\overset{18}{D} = +103{,}6^0$,

während Kiliani + 104,2, Scheibler + 104,4° und Lippmann + 105,4 angeben. Alle übrigen Eigenschaften des Präparates entsprachen ebenfalls den von Kiliani und Bauer für l-Arabinose angegebenen.

l-Arabonsäure bezw. **l-Arabonsäurelakton**



Die darauffolgende Darstellung der Arabonsäure geschah im allgemeinen nach Kiliani[1]), da eine ebenfalls versuchte Oxydation der Arabinose nach Bauer[2]) mittelst Salpetersäure bedeutend langwieriger und auch ausbeuteärmer war.

Nach Kiliani wurde die Arabinose mit Brom oxydiert und nach Vertreibung des überschüssigen Broms durch Erhitzen auf dem Wasserbade die Flüssigkeit mit Kalkmilch genau neutralisiert. Kaum erkaltet krystallisierte das schwerer lösliche arabonsaure Calcium reichlich in Krystallwarzen, bestehend aus kleinen seidenglänzenden, prismatischen Nadeln, aus, während das sehr leicht lösliche Calciumbromid in Lösung blieb. Auf diese Weise wurde schon ein beinahe reines, bromfreies Calcium-

1) Ber. chem. Ges. 19, 3031.
2) Ber. chem. Ges. 21, II 3006.

arabonat nach Abfiltrieren der Krystallisation erhalten. Auf Zusatz von absolutem Alkohol bis zur beginnenden schwachen Trübung fiel aus dem Filtrat das übrige, in Alkohol unlösliche arabonsaure Calcium ziemlich rasch krystallinisch aus und wurde dann wiederum von der nun noch resultierenden Calciumbromidlösung abfiltriert. Die Neutralisation mit Kalkmilch war eine kleine, sich aber wohl bewährende Abweichung von der Kiliani'schen Vorschrift, wonach die gebildete Bromwasserstoffsäure durch Silberoxyd entfernt und die Arabonsäure mittelst kohlensaurem Kalk gebunden wird.

Zur näheren Bestimmung des Calciumarabonats, dessen Ausbente 79% der Theorie betrug, wurde eine Probe zirka 5 Stunden im Vakuum über Schwefelsäure lufttrocken gemacht. Ich erhielt sodann folgende Resultate:

I. 0,1749 gr verloren bei einstündigem Erhitzen auf 100° 0,0310 gr Wasser,

II. innerhalb 2 Stunden bei 100° 0,0331 gr. Wasser.

Darauf blieb das Gewicht konstant.

III. 0,3211 gr hinterliesseen beim Glühen

1) 0,0407 CaO

2) 0,0399 CaO

das auf Ca umgerechnet:

1) 8,92% Ca

2) 8,72% Ca

ergibt und der Berechnung auf das Calciumarabonat entspricht. Kiliani und Bauer[1]) fanden 8,6% bezw. 8,7% und 8,82% Ca.

Da sich das Salz nach Analyse und sonstigem Verhalten mit Calciumarabonat identisch erwies, wurde nun aus demselben mittelst reiner Oxalsäure die freie

1) Ber. chem. Ges. 19, 3032.

Arabonsäure ausgeschieden. Zu diesem Zwecke wurden je 10 gr Calciumarabonat in zirka 75 gr Wasser gelöst und mit der berechneten Menge, je 3,4 gr Oxalsäure, die für sich in 25 gr Wasser gelöst war, versetzt und auf dem Wasserbade längere Zeit erhitzt. Nach dem Erkalten und Absetzen des Calciumoxalates wurde mehrere Male filtriert und die Arabonsäurelösung bis zur Sirupdicke auf dem Wasserbade eingedampft. Darauf ins Vakuum über Schwefelsäure gebracht, krystallisierte schon nach einem Tage — manchmal sogar schon auf dem Wasserbade, wie dies auch von Ruff[1]) beobachtet worden ist, das Arabonsäureanhydrid in feinen, langen, durchsichtigen, harten und luftbeständigen Nadeln mit einem Stich ins Gelbliche aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Aceton erhielt ich eine schneeweisse Krystallmasse, deren Schmelzpunkt zwischen 86° und 90° lag und dem für Arabonsäureanhydrid in der Literatur angegebenen von 85° bis 89° wohl gleichzustellen ist. Auch das spezifische Drehungsvermögen stimmte mit dem der Arabonsäure eigenen überein.

1,0003 wurden in 30,0010 Wasser gelöst und bei 17° polarisiert:

p = 3,3333
l = 200 mm $\alpha = -4{,}59°$ (Mittel aus 3 Ablesungen)
d = 1,0247

ergibt $(\alpha)\ \overset{17}{D} = -67{,}33°$.

Nach der Literatur[2]) beträgt

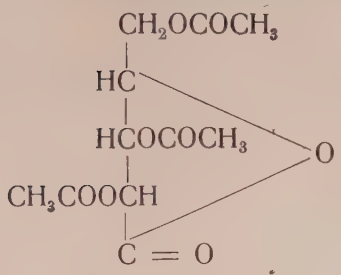
$(\alpha)\ D = -67{,}37°$ und $-67{,}4°$.

Die Ausbeute an Säure war sehr befriedigend; sie betrug 92% der Theorie.

---

1) Ber. chem. Ges. 899, Jahrgang 70, I, 827.
2) J. pr. 34.

l-Triacetylarabonsäurelakton.



Zur Acetylierung des Arabonsäurelaktons wurden die erhaltenen 8 gr Lakton mit dem Vierfachen der berechneten Menge Essigsäureanhydrid = 22 gr, also einem Überschuss von einem Molekül, auf dem Wasserbade in einem mit Steigrohr versehenen Kolben bis zur Lösung und darauf noch zwei Stunden lang erhitzt. Sodann wurde das überschüssige Anhydrid und die entstandene Essigsäure in vacuo abdestilliert, wonach ein gelblich brauner Rückstand resultierte. Dieser wurde in heissem Benzol aufgenommen und von zurückgebliebenen, amorphen, braunen Flocken durch Filtration befreit; nach dem Verdunsten des Benzols blieb das Triacetylarabonsäurelakton als schwach gelblicher, durchsichtiger Gummi zurück, der vorläufig nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Um noch die letzten Reste anhängenden Anhydrids und Essigsäure zu entfernen, erwärmte ich das Acetolacton wiederholt nach Zusatz von geringen Mengen Benzol auf dem Wasserbade und evakuierte über Ätzkali, Schwefelsäure und Paraffin im Exsikkator, bis der Geruch nach Essigsäure verschwunden war. Das Triacetylarabonsäurelakton ist sehr leicht löslich in Benzol, Aceton und heissem Alkohol, leicht in Chloroform, schwerer in Äther und Wasser, unlöslich in Petroläther. Die Ausbeute desselben war eine gute;

ich erhielt aus 8 gr Arabonsäurelakton 14 gr Acetolakton = 94,5 % der Theorie.

Verbrennungsanalyse:

0,4009 gr Substanz: 0,7073 gr CO_2, 0,1884 gr H_2O

$C_{11}H_{14}O_8$ Ber. C 48,17 %; H 5,11 %

Gef. C 48,12 %; H 5,25 %.

Die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens ergab folgendes Resultat:

1,3505 gr Substanz wurden in 71,3160 gr Benzol gelöst und bei 18,5° C polarisiert.

p = 1,8584

l = 200 mm $\alpha = -2°$ (Mittel aus 3 Ablesungen)

d = 0,89

also: $(\alpha)\overset{18,5}{D} = -60,45°$.

Nach 24 Stunden hatte sich das Drehungsvermögen nicht verändert und eine nochmalige Bestimmung mit demselben Acetolakton nach fast einem halben Jahre ergab ein gleiches Resultat:

0,2453 gr Substanz wurden in 22,8683 gr Benzol gelöst und bei 17,5° C polarisiert.

p = 1,0612

l = 200 mm $\alpha = -1,14°$ (Mittel aus 3 Ablesungen)

d = 0,8866

ergibt: $(\alpha)\overset{17,5}{D} = -60,5°$.

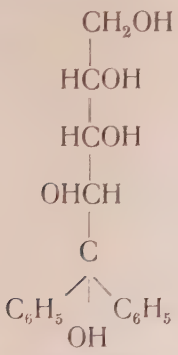
Das Acetolakton zeigt demnach keine Multirotation; die Differenz von 0,05° zwischen beiden Bestimmungen liegt innerhalb der Versuchsfehlergrenze.

Nach etwa halbjährigem Stehen im Exsikkator bildeten sich in dem gelben Gummi des Triacetylarabonsäurelaktons hie und da kleine prismatische Kryställchen in sternförmiger Gruppierung. Auf Zusatz von wenig Benzol und Verteilung der Krystallisation in der ganzen

zähen Masse entstand schon nach zwei Tagen im Vakuum über Schwefelsäure und Paraffin eine ganz harte, weisse Krystallmasse. Behufs Erzielung deutlicher Krystallformen wurde dieselbe nun zerkleinert, mit absolutem Äther mehrere Male gewaschen, darauf in Benzol gelöst und mit Petroläther überschichtet. Auch wurden die Wände zur Förderung der Krystallisation in der Petrolätherschicht vorsichtig mit einem Glasstabe gerieben und mit einigen von obiger Krystallmasse zurückgehaltenen Kryställchen geimpft. Nach ein bis zwei Tagen, schneller in der Kälte, krystallisierte das Acetolakton in schönen, glasglänzenden, durchsichtigen, farblosen, bis 1 cm langen, derben Prismen aus vom Schmelzpunkt 52°—53°. Auf Zusatz von Petroläther zu dem zur Waschung angewandten, absoluten Äther wurde ebenfalls noch eine kleine Krystallisation gewonnen.

1,1-Diphenylarabit.

(1,1-Diphenylpentan-1. 2. 3. 4. 5.-pentol)



Zur Darstellung des Diphenylarabits wurden 5 gr des Acetolaktons in 20 gr Benzol gelöst und langsam und nur portionsweise zu dem in einem geräumigen, mit aufsteigendem Kühler versehenen Kolben befindlichen, gut gekühlten Grignard'schen Reagens

gegeben, von dem auf 1 Mol. Lakton elf Moleküle verwendet wurden, und das aus 4,8 gr blankem Magnesiumband, 31,4 gr Brombenzol und etwa 80 gr über Natrium getrocknetem, absoluten Äther unter Zusatz eines Körnchens Jod als Katalysator dargestellt worden war. Nach beendeter, ziemlich heftiger Reaktion wurde noch einige Zeit rückfliessend auf dem Wasserbade erhitzt, das Reaktionsprodukt nach Stehenlassen über Nacht unter starker äusserer Kühlung mit wenig Eisstücken zersetzt und dann zur Lösung der basischen Magnesiumverbindungen die auf die Hälfte des angewandten Magnesiums berechnete Menge Schwefelsäure = 9,8 gr in Verdünnung (25 %) [9,8 gr H^2SO_4 + 30 gr H^2O] ebenfalls unter guter Kühlung zugegeben. Hierbei schied sich der Diphenylarabit zum grössten Teil als grauweisses, lockeres Krystallpulver ab, das sich hauptsächlich zwischen der wässrigen und der Äther-Benzollösung ansammelte. Diese Masse wurde im Scheidetrichter von den Lösungen mechanisch getrennt, auf dem Filter mit Benzol nachgewaschen und auf einem Tonteller getrocknet. Aus der Äther-Benzollösung, die durch ein mit Benzol benetztes Filter filtriert wurde, schied sich ebenfalls bei längerem Stehen ein wenig Pentit krystallinisch ab. Das nicht Auskrystallisierte wurde aus dieser Lösung mittelst Petroläther abgeschieden. Die wässrige Salzlösung wurde mit Essigäther, der sich für den Pentit als bestes Lösungsmittel erwies, zirka 5 mal ausgeschüttelt und mit wasserfreiem Natriumsulfat rasch getrocknet. Die Auszüge ergaben entweder durch Verdunsten oder mittelst Fällung mit Petroläther noch eine nicht unbeträchtliche Krystallisation. Beim Verdunsten des Essigäthers machte sich oft die Bildung von Essigsäure unangenehm bemerkbar, da Essigäther bekanntlich um ein Zehntel seines Volumens Wasser aus der

Luft aufnimmt und dieses verseifend wirkt. Um jene aus dem Pentit zu entfernen, wurde zn diesem absoluter Alkohol hinzugegeben und so lange evakuiert, bis alles Flüssige verdunstet war. Es wurde dadurch die Bildung von Essigäther bewirkt, der sodann beim Evakuieren vertrieben wurde. Der gesamte Pentit wurde zur Krystallisation in wenig heissem Wasser gelöst, von nicht gelöstem, braungelben Harz abfiltriert und, falls die entstandenen Krystalle noch gelblich waren, noch einmal in trocknem Essigäther gelöst, mit Petroläther ausgefällt und wiederum aus Wasser umkrystallisiert. Nach solcher Reinigung bildet der Diphenylpentit schöne weisse, breitgedrückte, flache Nadeln, die in blumenkohlartigen Formen oder Warzen, teils auch in nierenförmigen Gebilden, gruppiert sind. Sein Schmelzpunkt liegt bei 171°. Er ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, ziemlich leicht in kaltem Essigäther und Aceton löslich, schwerer in kaltem, leichter in heissem Alkohol, fast unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol, völlig unlöslich in Petroläther. Die Ausbeute ist leider sehr gering; während die Rohausbeute bis 39% beträgt, resultieren nach der Reinigung nur bis 15,8% der theoretisch berechneten Menge.

0,1097 gr Substanz: 0,2692 CO_2, 0,0669 H_2O

$C_{17}H_{20}O_5$ Berechnet: C 67,10%, H 6,57%

Gef.: C 66,93%; H 6,82%.

Zur Bestimmung des optischen Drehungsvermögens wurden 0,4345 gr Pentit in 61,2045 gr Wasser heiss gelöst und nach dem Erkalten bei 18° polarisiert:

p = 0,7049

l = 220 mm ; $\alpha = +1{,}31°$ (Mittel aus fünf Ablesungen)

d = 1,0061

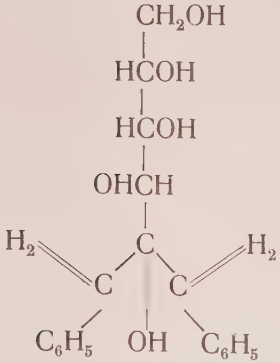
ergibt $(\alpha)\overset{18}{D} = +\ 84{,}41°$.

Eine zweite Bestimmung:
0,1630 gr Substanz wurden in 40,1048 gr Wasser heiss gelöst und bei einer Temperatur von 20° polarisiert:
p = 0,4075
l = 200 mm $\alpha = +0{,}7^{0}$ (Mittel aus 3 Ablesungen)
d = 1,0035
ergibt $(\alpha)\overset{20}{D} = +\ 85{,}6^{0}$,

und eine dritte:
0,2503 gr Substanz wurden in 50,1042 gr Wasser heiss gelöst und bei 19° polarisiert:
p = 0,5006
l = 200 mm $\alpha = +0{,}86^{0}$ (Mittel aus 3 Ablesungen)
d = 1,0040
ergibt $(\alpha)\overset{19}{D} = +\ 85{,}54^{0}$.

Der Diphenylarabit zeigt nach längerem Stehen keine Veränderung in seinem optischen Drehungsvermögen.

1,1-Di-p-tolyl-l-arabit.



Zur Gewinnung des Ditolylarabits wurde in analoger Weise wie beim Diphenylpentit verfahren. Zu diesem Zweck liess ich auf 4,8 gr Magnesium eine Lösung von 35,0 gr Bromtoluol in 80 gr absolutem Äther und einem

Körnchen Jod zur Einleitung der Reaktion unter Rückfluss und bei allzu heftiger Reaktion noch unter äusserer Kühlung einwirken. Nach etwa 4 Stunden war alles Magnesium gelöst und die Bildung von p-Tolylmagnesiumbromid völlig erfolgt. Nach dem Erkalten wurden zu diesem Reaktionsprodukte in kleinen Portionen 5 gr in 20 gr Benzol gelöstes Acetolakton gegeben, wobei der Kolben mit Eiswasser gekühlt wurde. Diesmal wurde letzteres in grösseren Zwischenräumen und noch kleineren Portionen wie beim Diphenylpentit hinzugefügt, in der Annahme, vielleicht auf diese Weise eine bessere Ausbeute zu erzielen. Aus demselben Grunde auch wurde das Reaktionsprodukt darauf 15 Stunden sich selbst überlassen und schliesslich noch eine Stunde auf dem Wasserbade rückfliessend erhitzt. Sodann liess ich erkalten und zersetzte mit Eis und verdünnter Schwefelsäure. Hierbei schied sich der Ditolylpentit, da er in kaltem Wasser sowohl, als auch in Äther und Benzol sehr schwer löslich ist, fast vollständig als weisses, krystallinisches Pulver an der Berührungsfläche zwischen Wasser und Äther-Benzol ab; denn weder letztere Lösung noch die Ausschüttelung der Magnesiumsalzlösung mit Essigäther, welch lelzterer sich auch für den Ditolylpentit als bestes Lösungsmittel eignet, ergaben noch nennenswerte Mengen desselben. Er wurde darauf ebenfalls wieder von harzigen Beimengungen durch Auflösen in heissem Wasser und Filtration befreit.

Der Di-p-tolylarabit krystallisiert nach analoger Reinigung wie der Diphenylarabit aus Wasser in drusenförmig ineinander verwachsenen, glasglänzenden, durchsichtigen, kleinen, undeutlich tafelförmig ausgebildeten Prismen mit schrägen Endflächen. Er besitzt merkwürdigerweise, obwohl scheinbar nicht flüchtig, einen

angenehm aromatischen Geruch, schmilzt zwischen 186° und 187° und ist sehr schwer löslich in kaltem sowie heissem Wasser, schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol, ziemlich schwer in heissem Benzol, schwerer in kaltem, leichter in heissem Essigäther, leicht in Aceton, fast unlöslich in Chloroform, völlig unlöslich in Petroläther. Die Ausbeute betrug nach der Reinigung ebenfalls nur 14,7 % der Theorie.

0,0795 gr Substanz: 0,2000 CO_2; 0,0537 H_2O

$C_{19}H_{24}O_5$ Ber. C 68,67 %; H 7,228 %

Gef. C 68,61 H 7,55 %.

Zur Bestimmung des optischen Drehungsvermögens wurden 0,1827 gr Pentit in 33,0883 gr absol. Alkohol gelöst und bei 18° polarisiert:

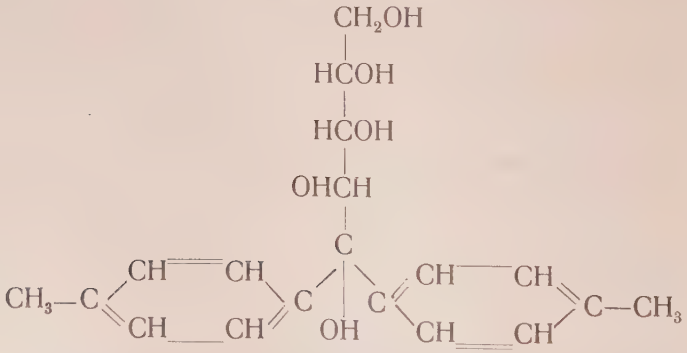
p = 0,5491

l = 200 mm $\alpha = +0{,}62^0$ (Mittel aus 3 Ablesungen)

d = 0,7917

ergibt $(\alpha)\overset{18}{D} = +71{,}62^0$.

1,1-Dibenzyl-l-arabit.



Zur Darstellung des Dibenzylpentits wurden wiederum 5 gr Acetolakton in 20 gr Benzol gelöst und mit Benzylmagnesiumchlorid in Reaktion gesetzt. Letzteres wurde aus 4,8 gr Magnesiumband und 25,3 gr rektifiziertem

Benzylchlorid, das in 80 gr absoluten Äther gelöst worden war, dargestellt. Ähnlich dem Ditolylpentit sammelte sich beim Zersetzen des Reaktionsproduktes der Dibenzylarabit, da er ebenfalls in Wasser und Äther-Benzol schwer löslich ist, fast völlig an den Berührungsflächen zwischen der Magnesiumsalz- und Äther-Benzol-Lösung, da aus den restierenden Lösungen höchstens noch Spuren Pentits gewonnen wurden. Der Dibenzylpentit krystallisiert aus heisser, wässeriger Lösung schnell in plattgedrückten, durchsichtigen Nadeln, aus nicht konzentrierter Lösung nach einiger Zeit in nierenförmigen Gebilden, die aus derben, kurzen, nadelförmig aussehenden Aggregaten zusammengesetzt sind. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 156° und 157°. Er ist sehr schwer in Äther und kaltem, schwer in heissem Wasser, ziemlich leicht löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol, leicht in Essigäther und Aceton, ziemlich schwer löslich sowohl in kaltem, als auch heissem Chloroform und Benzol, unlöslich in Petroläther. Die Ausbeute betrug nach der Reinigung leider auch nur 12,5% der Theorie. 0,2591 gr verlieren beim Erhitzen im Trockenschrank auf 105°

nach 1 Std. 0,0008 gr Wasser
nach 2 Std. 0,0010 „ „
nach 3 Std. 0,0011 „ „

Darauf bleibt das Gewicht konstant.

Die Verbrennungsanalyse des Dibenzylpentits ergab folgendes Resultat:

0,1279 gr Substanz: 0,3210 gr CO_2: 0,0882 gr H_2O
= C 68,45%; H 7,71%.

$C_{19}H_{24}O_5$ Ber. C 68,67%; H 7,228%.

Eine Kontrollanalyse ergab:

0,1717 gr Substanz: 0,4308 CO_2; 0,1160 gr H_2O
= C 68,43%; H 7,56%.

Das spezifische Drehungsvermögen des Dibenzylarabits in wässriger und alkoholischer Lösung ergab folgende Werte:

0,1397 gr Substanz wurden in 51,9463 gr heissem Wasser gelöst und bei 19° polarisiert:

p = 0,2689
l = 200 mm $\alpha = +0{,}17^0$ (Mittel aus 4 Ablesungen)
d = 1,0003

ergibt: $(\alpha)\overset{19}{D} = +31{,}6^0$.

0,2110 gr Substanz wurden in 33,0645 gr absolutem Alkohol gelöst und bei 17,5° polarisiert:

p = 0,6381
l = 200 mm $\alpha = +0{,}32^0$ (Mittel aus 3 Ablesungen)
d = 0,7960

ergibt: $(\alpha)\overset{17,5}{D} = +31{,}5^0$.

Ich versuchte auch, die optische Drehung in Benzollösung zu bestimmen, musste sie jedoch wegen der schweren Löslichkeit des Körpers in Benzol wieder aufgeben.

Benzoylierung des 1,1-Diphenylarabits.

Zum Zwecke der Benzoylierung versuchte ich zuerst den Diphenylarabit mit Benzoesäureanhydrid zu erhitzen. Es wurden daher 0,2 gr Pentit mit einem Überschuss von Benzoesäureanhydrid (1 gr) innig verrieben, in ein Reagensrohr gegeben und dieses neben einem Thermometer in ein Paraffinbad gehängt. Nun wurde erhitzt. Bei 118° begann die Masse zu einer gelblichen Flüssigkeit zu schmelzen. Ich erhitzte noch weiter und zwar bei einem Versuch auf 128°, bei einem anderen bis auf 145° und erhielt auf diesen Temperaturen je drei Stunden, wobei sich jedesmal die Schmelze braun färbte und über derselben Benzoesäure sublimierte. Beim

Erkalten erstarrte die Masse zu einem festen, dunkelbraunen Klumpen. Dieses Reaktionsprodukt löste sich leicht in Benzol, während Petroläther anscheinend auf dasselbe nur derart einwirkte, dass er in ihm die Benzoesäure und das noch unveränderte überschüssige Benzoesäureanhydrid löste. Hierauf wurde es mit verdünntem Ammoniak versetzt, um noch vorhandene Benzoesäure zu binden, vom Ammoniumbenzoat abfiltriert und oft mit Wasser nachgewaschen. Der etwas zähe, harzige Rückstand wurde auf einem Uhrglase im Exsikkator getrocknet und zum Zwecke der Krystallisation mit absol. wie wässerigem Alkohol und auch mit Benzol und Petroläther behandelt, war jedoch nicht zum Krystallisieren zu bringen.

Sodann wurde die Benzoylierung mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Natronlauge ausgeführt. Zu diesem Zwecke wurden 0,2 gr Diphenylpentit in 10 gr Aceton gelöst und mit 10 gr Wasser verdünnt, mit einigen Tropfen Benzoylchlorid und etwas verdünnter Natronlauge versetzt und solange geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war. Diese Behandlung, die etwa eine Stunde in Anspruch nahm, wurde so oft wiederholt, bis sich in der Flüssigkeit weisse Brocken von benzoyliertem Pentit neben geringen Mengen Natriumbenzoat und Benzoesäure bildeten. Schliesslich ballte sich alles zu einem zähen Klumpen zusammen. Nun wurde noch etwas Wasser hinzugegeben und zur Lösung der Säure mit der gleichen Menge Petroläther geschüttelt. Der immer grösser und fester gewordene Klumpen wurde jetzt abfiltriert und, da noch etwas klebrig, auf einem Uhrglase getrocknet. Er wurde schliesslich fein zerrieben, und diese Masse mit Petroläther des öfteren extrahiert. Das nicht in Petroläther Gelöste, der benzoylierte Diphenylpentit, stellte nunmehr ein weisses,

krümmeliges Produkt dar. Zu seiner weiteren Reinigung bezw. zum Umkrystallisieren eignen sich sowohl absoluter als wässriger Alkohol und auch Benzol-Petroläther. Er wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und bildet seidenglänzende, prismatische Nadeln, die zu kugeligen Büscheln gruppiert sind. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 181° und 182°. Die Ausbeute ist eine befriedigende; sie beträgt für das rohe Produkt 89% und nach der Reinigung 75% der Theorie. Der Tetrabenzoyl-Diphenylpentit ist in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich, völlig unlöslich nur in Petroläther und fast unlöslich in Wasser; Äther löst ihn sehr schwer, schwer auch Alkohol, leicht Benzol, Essigäther, Eisessig, Chloroform und Pyridin, am leichtesten Aceton.

Analyse:

Es gaben: 0,1108 gr Substanz : 0,3049 CO_2; 0,0512 H_2O

$C_{45}H_{36}O_9$ Ber.: C 75%; H 5%

Gef.: C 75,05% H 5,16%.

Zur Bestimmung des optischen Drehungsvermögens wurde der Tetrabenzoyl-Diphenylpentit in reinem Aceton gelöst, erwies sich aber überraschender Weise als inaktiv.

Das bei der Benzoylierung entstandene und im Petroläther gelöste Nebenprodukt, die Benzoesäure, wurde nach Verdunsten des Petroläthers und Umkrystallisieren aus heissem Wasser durch ihren Schmelzpunkt 120° bis 121° und ihre Löslichkeit in Alkali identifiziert.

Acetylierungs-Versuch.

Ich versuchte nunmehr, den Diphenylarabit auch zu acetylieren, indem ich 0,5 gr Pentit mit 5 gr Essigsäureanhydrid im Kölbchen mit Steigrohr eine halbe Stunde lang erhitzte. Darauf liess ich abkühlen, verdünnte mit 20 gr Wasser und stumpfte die überschüssige Essig-

säure mit gepulvertem Na_2CO_3 ab. Hierbei schieden sich kleine weisse Flocken aus, die sich schliesslich zu einem Harzklumpen zusammenballten. Dieser wurde abfiltriert, getrocknet und mit absolutem und später mit wässerigem Alkohol behandelt. Es resultierte aber immer eine schmierige, ölige Masse, die auch nachher durch andere organische Lösungsmittel nicht zum Krystallisieren zu bringen war, so dass von weiteren Untersuchungen Abstand genommen wurde.

Oxydations-Versuche.

I. Die Oxydation des Diphenylarabits wurde zunächst mit Kaliumpermanganat ausgeführt, indem für ein Molekül Pentit eine zwei Atomen Sauerstoff entsprechende Menge KM_nO_4 verwendet wurde:

0,5 gr Pentit wurden in 15 gr reinstem Aceton gelöst und mit der berechneten Menge kalt gelösten Kaliumpermanganats = 0,347 gr KM_nO_4 + 15 gr H_2O langsam und in kleinen Portionen versetzt. Wenn Entfärbung bezw. Abscheidung von Braunstein eingetreten war, wurde wieder eine neue Portion von der Permanganatlösung hinzugefügt. Als nach etwa vier Stunden die Oxydation beendet, der Braunstein sich zu Boden gesetzt hatte, und die überstehende Flüssigkeit wasserhell geworden war, wurde vom Braunstein abfiltriert, dieser mit Wasser und etwas Aceton nachgewaschen, und aus dem Filtrat das bei der Oxydation abgespaltene Benzophenon mit Wasserdampf destilliert. Hierbei ging eine milchige Flüssigkeit über; schliesslich schieden sich im Destillate gelblich grüne Öltropfen ab. Nach vollendeter Destillation, erkenntlich am wasserklar gewordenen Destillat, wurde dasselbe mit Äther extrahiert, der Ätherauszug mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und ver-

dunsten gelassen. Es blieb ein stark nach Benzophenon riechendes Öl zurück, das zu seiner Identifizierung mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenylhydrazin unter Zusatz des gleichen Volumens Alkohol einige Stunden auf dem Wasserbade rückfliessend erhitzt und darauf mit Wasser und Essigsäure versetzt wurde. Hierbei schied sich anfangs ein gelblich roter Krystallbrei ab, der, aus heissem Alkohol umkrystallisiert, beim Erkalten die charakteristischen fast farblosen, glänzenden, durchsichtigen Krystallnadeln des Benzophenonphenylhydrazins vom Schmelzpunkte 137° hinterliess. Mithin war die Abspaltung von Benzophenon bei der Oxydation des Diphenylarabits erwiesen. Eine geringe Menge Benzophenon wurde noch aus dem Braunstein durch Auskochen mit Alkohol erhalten.

Nun wurde der Wasserdampfdestillationsrückstand, nachdem ich mich von der Abwesenheit von Mangan und der neutralen bezw. schwach alkalischen Reaktion überzeugt hatte, auf dem Wasserbade eingeengt, wobei bei genügender Konzentration geringe Mengen unangegriffenen Pentits auskrystallisierten, die am Schmelzpunkt 171° erkannt wurden. Nach weiterem Eindampfen der vom Pentit befreiten Lösung verblieb eine gelbe, durch reichlich viel ölartige Tropfen getrübte Flüssigkeit, die im Vakuum dunkler und zäher wurde. Hierauf wurde wieder mit Wasser verdünnt, von nicht gelöstem Harz abfiltriert und durch Zusatz von neutralem und später basischem Bleiacetat aus dem Kaliumsalz das betreffende Bleisalz dargestellt, das sich als gelblichweisser Niederschlag ausschied. Dieser wurde nach dem Abfiltrieren zur gründlichen Verteilung mit Wasser angerieben, und zur Fällung des Bleies Schwefelwasserstoff heiss eingeleitet. Das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlage, die gelöste, vermeintlich freie Trioxybuttersäure, wurde

auf dem Wasserbade eingeengt, ins Vakuum gebracht und trocknete hierbei zu einer unangenehm riechenden, gelblich braunen Haut ein, durchsetzt mit kleinen dunklen Öltröpfchen. Nach nochmaligem Zusatz von wenig Wasser und Abfiltrieren vom ungelösten Harz wurde nunmehr versucht, durch vorherige Verwandlung ins Kalksalz die freie Säure zu isolieren. Zu diesem Zwecke wurde mit Kalkwasser neutralisiert, und schied sich schon beim ersten Tropfen ein weisser Niederschlag ab, der sich bei weiterem Zusatz von Kalkwasser noch vergrösserte, obgleich die Flüssigkeit noch sauer reagierte. Hieraus konnte man schon mit Bestimmtheit auf die Anwesenheit von zwei verschiedenen Körpern schliessen. Nach der Neutralisation wurde der Niederschlag mit der überstehenden Flüssigkeit ins Vakuum gebracht, wobei nach einem Tage eine feste Masse entstand, die aber schon wieder eine partielle Zersetzung in Form von braunen Öltröpfchen in und auf derselben aufwies. Sie wurde nun abermals mit Wasser aufgenommen, vom bleibenden minimalen Niederschlage abfiltriert und das Filtrat zur Fällung des noch gelösten, in Alkohol unlöslichen Kalksalzes mit der zehnfachen Menge absolutem Alkohol versetzt, wobei noch Spuren des Salzes als amorphes, schmutzig gelbes Pulver ausfielen. Die nun vereinigten Kalksalzniederschläge waren aber leider so gering, dass sie kaum, zumal da noch unrein, für eine Analyse gereicht hätten. Daher versuchte ich, die Salzmenge mittelst Benzoylierung zu vergrössern, wobei ich auch andererseits annahm, dass dann die freie benzoylierte Säure mit Rücksicht auf die schwere Löslichkeit derartiger Verbindungen sicherer zu fassen sei.

Deshalb wurde das Kalksalz wieder in Wasser gelöst und ebenso, wie beim benzoylierten Diphenylpentit beschrieben, mit Benzoylchlorid und verdünnter Natron-

lauge behandelt. Schliesslich aber resultierte neben bedeutenden, beim Extrahieren mit Petroläther gelösten Mengen Benzoesäure nur eine ganz geringe harzartige, amorphe, gelblich braune Masse, die nicht zum Krystallisieren zu bringen war und nicht einmal für eine Analyse reichte. Daher wurde auch von der Isolierung der freien Säure abgesehen.

Dass die Oxydation des Diphenylpentits teilweise auch nicht bis zur Säure, also nur vielleicht bis zur Tetrose vorgeschritten war, stellte ich dadurch fest, dass eine Probe des eingeengten Wasserdampfdestillationsrückstandes alkalische Silberlösung schwach reduzierte.

II. Bei diesem Versuche wurde zur Oxydation des Diphenylarabits für je ein Molekül Arabit die vier Atomen Sauerstoff entsprechende Menge $KMnO_4$ verwendet:

0,5 gr Pentit löste ich in 15 gr reinstem Aceton und gab langsam und portionsweise eine Lösung von 0,736 gr $KMnO_4$ in 20 gr Wasser hinzu. Berechnet waren eigentlich für vier Atome Sauerstoff 0,694 gr, es wurde aber mit Rücksicht auf das immer noch Spuren leicht oxydierbarer Substanzen enthaltende Aceton ein Überschuss von einem Viertel-Atom Sauerstoff genommen. Die weitere Behandlung erfolgte wie bei der vorhergehenden Oxydation, und wurde auch hierbei das entstandene Benzophenon als Benzophenonphenylhydrazin identifiziert. Das übrige Oxydationsprodukt ergab, auf ein kleines Volumen eingeengt, eine gelbliche, ölartige Flüssigkeit. Mit Wasser wiederum verdünnt und vom Öl abfiltriert zeigte es folgende, der gesuchten Mesoweinsäure ähnliche Reaktionen:

Baryum- bezw. Calciumchloridlösung verursachten eine starke Fällung, ebenso ein Tropfen Silbernitrat unter

baldiger Schwärzung des Niederschlages, wie auch das Silbersalz der Mesoweinsäure nicht beständig ist.

Bleiacetatlösung lieferte einen dem mesoweinsaurem Blei ähnlichen amorphen Niederschlag.

Ein Tropfen Essigsäure zu einer Probe der Lösung hinzugesetzt und verdunsten gelassen, hinterliess eine Krystallisation, die sich schon in ganz wenig Wasser löste. Auch dies deutete auf Mesoweinsäure, da deren saures Kaliumsalz in Wasser viel löslicher ist als jene Salze der Wein- oder Traubensäuren.

Allerdings konnte mit Zinksalzlösung kein dem mesoweinsauren Zink gleiches, sehr schwer lösliches Salz erhalten werden.

Da schliesslich die Isolierung der freien Säure aus dem Bleisalze als bequemste erschien, wurde dieses mittelst Bleiacetatlösung ausgefällt, sodann der Niederschlag mit Wasser angeschlämmt und das Blei heiss mit Schwefelwasserstoff abgeschieden. Die vom Schwefelblei befreite, eingeengte Säure krystallisierte teilweise neben öligen, bräunlichen Beimengungen im Vakuum über Schwefelsäure aus. Nach Zusatz von wenig Wasser wurde sie von den nicht gelösten Öltropfen abfiltriert und wieder in vacuo zum Krystallisieren gebracht. Da sich jedoch neben einigen quadratischen Tafeln und Prismen immer wieder harzige, gelblichbraune Produkte vorfanden, wurde jene Behandlung noch einige Male wiederholt. Die endlich resultierende, allerdings noch nicht von öligen Beimengungen freie Krystallisation schmolz zwischen 136° und 137°, während das Ölige sich bei 140° bräunte und sich selbst bei 180° noch nicht geklärt hatte. Wegen der allzu geringen Ausbeute, die nur für drei Schmelzpunktbestimmungen gereicht hatte, konnte eine Verbrennungsanalyse nicht ausgeführt werden.

Da aber der Schmelzpunkt dem der Mesoweinsäure

eigenen von 139°—143°, bezw. 136°—143° [1]), sehr nahe liegt, und obige Reaktionen auch für die Anwesenheit jener Säure sprechen, schien dieser Oxydationsverlauf die theoretische Annahme zu bestätigen.

Eine darauf ebenfalls mit der für vier ($4\frac{1}{4}$) Atome Sauerstoff auf ein Mol. Diphenylarabit berechneten Menge Chromsäure, 0,3 Pentit und 0,28 CrO_3, in wässeriger Lösung in der Kälte vorgenommene Oxydation dauerte beinahe einen ganzen Tag. Nach Ausschüttelung des auch hierbei wieder abgespaltenen Benzophenons mit Äther fällte ich das Chrom mit Barytwasser und schied aus dem Filtrat vom Chromhydroxyd das Baryum mittelst Kohlensäure ab. Aus dem eingeengten Filtrat vom kohlensauren Baryt erhielt ich, nachdem bei genügender Konzentration noch etwas anfangs gelöstes, sodann ausgeschiedenes, saures Baryumkarbonat abfiltriert worden war, im Vakuum über Schwefelsäure ebenso wie bei den vorhergehenden Oxydationen trotz öfterem Wiederauflösen und Filtrieren fortwährend neben verschwindend geringen Krystallisationen eine amorphe Harzmasse, die zwar in Alkohol, Äther und Benzol löslich war, aber absolut keine Neigung zum Krystallisieren zeigte.

Ebenso wurde eine Oxydation mittelst Brom versucht. Zu diesem Zwecke wurden 0,2 gr Diphenylpentit in 15 gr Wasser gelöst und tropfenweise unter fortwährendem Schütteln und äusserer Kühlung mit Brom versetzt, wobei sich nach einiger Zeit an der Wandung des Kölbchens harzige Tröpfchen festsetzten, die sich nachher zu einem grossen, klebrigen Klumpen vereinigten. Jedoch wurde bei dieser Behandlung weder die Abspaltung von Benzophenon beobachtet, noch wurde aus dem Harz, das wohl ein Zersetzungsprodukt war, trotz mannigfaltigen Versuchen eine Krystallisation erzielt.

1) Ber. chem. Ges. XXII, 1816.

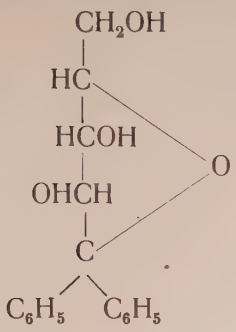
Oxydations-Versuche mit benzoyliertem Diphenylarabit.

Bei einer hierauf mit der für zwei Atome Sauerstoff auf ein Mol. benzoyl. Diphenylpentit — erfahrungsgemäss sind benzoylierte Verbindungen relativ schwer löslich und daher auch leichter isolierbar — berechneten Menge $KMnO_4$ in Aceton-Wasserlösung versuchten Oxydation (0,2 gr benzoyl. Diphenylpentit und 0,058 (0,06) $KMnO_4$) war, obgleich nach sieben Stunden Braunstein ausgeschieden und die Lösung wasserhell geworden war, fast keine Einwirkung auf den Pentit eingetreten, denn das auch nicht nach Benzophenon riechende, eingeengte Filtrat von der Braunsteinabscheidung hinterliess 0,16 gr durch den Schmelzpunkt 180°—182° identifizierten benzoylierten Pentit und etwas nicht krystallisierbares Harz. Hiernach scheint, abgesehen von letztgenanntem Harz, der Tetrabenzoyldiphenylpentit, wohl geschützt durch die vier Benzoylgruppen, gegen Oxydationsmittel sehr widerstandsfähig zu sein, weshalb auch ein Versuch, ihm auf dieselbe Art vier Atome Sauerstoff auf je ein Molekül zuzuführen, unterblieb. Die Reduktion des $KMnO_4$ zu MnO_2 scheint lediglich infolge Oxydation des fast stets noch unreinen Acetons entstanden zu sein.

Während ein darauffolgender Versuch, den benzoylierten Pentit in saurer Lösung, in Eisessig, mit $KMnO_4$ zu oxydieren, daran scheiterte, dass auf Zusatz einer Spur Wasser, das aber auch nur als Lösungsmittel für $KMnO_4$ in Frage kommt, sofortige Ausscheidung des Pentits eintrat, blieben auch noch andere Versuche, wie Lösen des benzoylierten Pentits in Benzol und Behandeln mit $KMnO_4$lösung im Schüttelapparat, oder Kochen desselben mit überschüssiger HNO_3 ohne Erfolg; er wurde so gut wie gar nicht angegriffen.

Schliesslich wurde auch der Tetrabenzoyldiphenylpentit mit verdünnter Salpetersäure im Bombenrohr oxydiert, indem mit Rücksicht auf die meist nicht bis NO gehende Reduktion der Salpetersäure für je ein Molekül Pentit drei Mol. HNO_3 (= 3 Atome Sauerstoff) berechnet wurden. Ich versetzte daher 0,3 gr benzoyl. Diphenylpentit mit 20 gr Wasser und 0,315 gr = sieben Tropfen 25%iger HNO_3 und hielt, nachdem ich bis 140° erhitzt, bei dieser Temperatur die Mischung eine Stunde lang im Einschlussrohr. Nach dem Erkalten bestand der Inhalt desselben aus einer schwach trüben Flüssigkeit und einer kleinen Krystallisation. Letztere wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Sodann wurde sie mit Natriumkarbonatlösung digeriert, von wenig nicht gelösten und durch den Schmelzpunkt als unangegriffener benzoyl. Pentit bestimmten Krystallen abfiltriert, das Filtrat wieder mit verd. H_2SO_4 versetzt und das hierdurch Ausgefällte aus heissem Wasser umkrystallisiert. Die nähere Untersuchung dieser Krystalle, die aus langen, seidenglänzenden Nadeln bestanden, liess dieselben, abgesehen von obiger Löslichkeit in Alkali, zweifellos als Benzoesäure erkennen, denn sie sublimierten und besassen den Schmelzpunkt 120°—121°. Die übrige, schwach trübe Lösung des Filtrates von der Krystallisation wurde auf dem Wasserbade eingeengt und lieferte ebenfalls noch eine nicht unbeträchtliche Menge Benzoesäure. Da hiernach fast ausschliesslich nur eine Verseifung der Benzoylgruppen eingetreten war, musste andererseits Diphenylpentit übrig bleiben. Es gelang aber leider nicht, diesen in reiner Form wieder zu isolieren.

Anhydro-1,1-Diphenylarabit.



Als zum Zwecke eines Oxydationsversuchs 0,5 gr Diphenylarabit mit der für 4 Atome Sauerstoff auf ein Molekül berechneten Menge Salpetersäure = 1,6 gr (einer 25 %igen) und zirka 20 gr H^2O am Rückflusskühler $^3/_4$ Std. gekocht wurden, löste sich der Pentit, und die Flüssigkeit wurde milchig trüb. Da ich annahm, dass diese Trübung infolge Abspaltung von Benzophenon entstanden sei, schüttelte ich nach dem Erkalten mit Äther aus, erhielt jedoch nach dessen Verdunsten überraschender Weise neben einigen gelbgrünen Öltröpfchen eine prächtige Krystallisation. Darauf trennte ich dieselbe von dem Öl mittelst wenig absolutem Äther und Petroläther (1+3). Nach dem Verdunsten des Äthers behandelte ich den Rückstand mit Phenylhydrazin, konnte jedoch kein Benzophenonphenylhydrazin gewinnen, was die Vermutung einer Spaltung des Moleküls, also die Anwesenheit von Benzophenon, widerlegte. Die mit Äther ausgeschüttelte Flüssigkeit neutralisierte ich mit Ammoniak und dampfte sie auf dem Wasserbade ein. Aber schon nach kurzer Zeit bildeten sich auf der Oberfläche dieselben Krystalle, die ich aus der Ätherausschüttelung erhalten hatte. Ich engte noch etwas weiter ein und filtrierte die immer grösser gewordene

Krystallisation von der Ammoniumnitratlösung ab. Der nunmehr erhaltene Körper zersetzt sich schwach beim Erhitzen im Proberohr und liefert ein Destillat von süsslich aromatischem Geruche; der Geschmack ist scharf bitter, hintennach süsslich werdend. In der Annahme, es wäre eine Nitrierung des Pentits eingetreten, stellte ich die Lassaigne'sche Stickstoffprobe an; dieselbe verlief jedoch negativ. Der Körper krystallisiert aus heissem Wasser zum grössten Teil in dünnen, glänzenden, farblosen, viereckigen Tafeln; mitunter auch kann man hie und da noch rechteckige Prismen unterscheiden, die aber sonst den Tafeln vollständig gleichen. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 171° und 173°. Der Körper löst sich schon in der Kälte sehr leicht in Aceton und Pyridin, in kaltem Alkohol und Eisessig mässig, heiss leicht; er ist in siedendem Benzol und Chloroform fast unlöslich, sehr schwer in absolutem Äther, schwer in siedendem Essigäther und heissem Wasser, völlig unlöslich in Petroläther, Alkalien und Mineralsäuren.

Die fein zerriebene Substanz verlor bei 95%
I. 0,1711 gr nach $^3/_4$ Std. 0,0003 gr H_2O;
II. nach einer weiteren halben Stunde noch 0,0002 gr H_2O. Darauf blieb das Gewicht konstant.

0,1686 gr Substanz: 0,4402 gr CO_2; 0,0978 H_2O
$C_{17}H_{18}O_4$ = 1 Diphenylpentit minus 1 H_2O.
Berechnet: C 71,328%; H 6,29%
Gefunden: C. 71,21%; H 6,489.

Da nun aber in einem Diphenylpentit, aus dem ein Mol. Wasser ausgetreten ist — und auf einen solchen Körper stimmt die Verbrennungsanalyse — möglicherweise eine Aldehyd- oder Ketongruppe enthalten sein konnte, so versuchte ich aus demselben ein Hydrazon zu gewinnen, indem ich eine Probe des Körpers mit

der berechneten Menge Phenylhydrazin und Essigsäure einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzte. Es resultierte jedoch nach weiterer üblichen Behandlung schliesslich wieder derselbe Körper, ohne die geringste Veränderung erfahren zu haben, denn er besass die gleiche Krystallform und den ursprünglichen Schmelzpunkt.

Ebenso trat auch keine Bildung eines Semikarbazides bezw. Semikarbazons ein, nachdem der Körper mit der berechneten Menge salzsauren Semikarbazids und der für letzteres erforderlichen Menge Natriumkarbonats fünf Stunden lang rückfliessend gekocht worden war.

Das optische Drehungsvermögen des neuen Körpers ist: — 114,8°. Es hat also durch die Anhydrisierung eine Umkehrung der Drehungsrichtung stattgefunden.
0,2923 Substanz wurden in 21,0177 gr Aceton gelöst und bei 8° polarisiert:
p = 1,37
l = 200 mm $\alpha = -2{,}5^{0}$ (Mittel aus 6 Ablesungen)
d = 0,7952
ergibt $(\alpha)\overset{8}{D} = -114{,}8^{0}$.

Dieselbe Wasserabspaltung wie bei der Behandlung des Diphenylarabits mit Salpetersäure erfolgte auch mit Schwefelsäure.

Zu diesem Zwecke versetzte ich 0,4 gr Arabit mit 8 ccm Wasser und zwei Tropfen konz. H^2SO_4. Beim Erhitzen im Kölbchen mit Steigrohr trat nach 5 Minuten Lösung ein. Darauf wurde das Reaktionsprodukt kurze Zeit milchig trüb und endlich wieder klar, nachdem sich gelbe Flocken ausgeschieden hatten, die zu einem braunen Öltropfen zusammenliefen. Kaum von der Flamme weggenommen, entstand sofort eine starke Krystallisation neben obigem nunmehr zäh gewordenen Tropfen. Ich löste deshalb wiederum mit

etwa 25 ccm H^2O, fällte die H^2SO_4 mit reinstem Barytwasser und leitete zur Fällung des überschüssigen Baryts in das heisse Filtrat Kohlensäure ein. Nach dem Abfiltrieren des gebildeten Baryumkarbonats zeigte die Flüssigkeit neutrale Reaktion. Sie wurde darauf auf dem Wasserbade eingeengt und lieferte, kaum auf die Hälfte eingedampft, eine reichliche Krystallisation. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser resultierten dünne, glänzende, durchsichtige, gleichseitige Tafeln mit dem Schmelzpunkte 172°—174°, deren Verbrennungsanalyse ebenfalls wieder auf einen Anhydrodiphenylpentit stimmte.

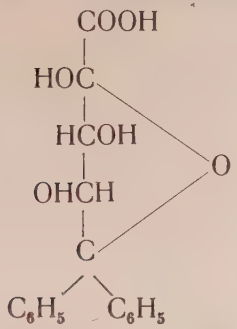
0,0841 gr Substanz: 0,2190 gr CO_2; 0,0486 gr H^2O
$C_{17}H_{18}O_4$ = Berechnet: C 71,328%; H 6,29%
Gefunden: C 71,02%; H 6,46%.

Oxydation des Anhydro-Diphenylarabits.

Behufs Oxydation des Anhydrodiphenylpentits löste ich 0,5 gr in 35 gr heissem Wasser, liess erkalten und gab 0,75 gr KM_nO_4 hinzu, gelöst in 25 gr kaltem Wasser. Diese 0,75 gr KM_nO_4 entsprachen 4 Atomen Sauerstoff mit einem geringen Überschusse. Da nach zehn Stunden nur eine kaum merkliche Reaktion eingetreten war, verband ich das Kölbchen mit einem Rückflusskühler und erhitzte auf freier Flamme etwa eine halbe Stunde. Hiernach war die Oxydation beendet, und der ausgeschiedene Braunstein wurde abfiltriert und des öfteren mit heissem Wasser nachgewaschen. Das nach Benzophenon riechende Filtrat wurde zur Entziehung jenes mit Äther fünfmal ausgeschüttelt, der letztere nach dem Trocknen mit geglühtem Natriumsulfat verdunsten gelassen, und das hierbei resultierende Öl in bekannter Weise mit Phenylhydrazin behandelt. Das so gebildete

Benzophenonphenylhydrazin zeigte nach öfterem Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol den ihm zukommenden Schmelzpunkt von 137°. Der Braunstein wurde für sich noch mit absolutem Alkohol ausgekocht und hinterliess nach dem Verdunsten des letzteren ebenfalls Spuren von Benzophenon.

Aldo-Erythrose-carbonsäure.



Die Lösung des oben zurückgebliebenen Kaliumsalzes wurde auf dem Wasserbade bis zur Hälfte eingeengt und darauf zur Isolierung der freien Säure mit verdünnter Salzsäure versetzt, wobei nach anfänglich stark milchiger Trübung nach vier Stunden, schneller in der Kälte, sich eine Krystallisation gebildet hatte, bestehend aus kleinen, spitzen Nadeln, die zu Warzen gruppiert waren. Die Substanz beginnt bei 110° zu schmelzen, ist bei 116° scheinbar geschmolzen, legt sich aber bis 120° als trübe Flüssigkeit an die Wand des Schmelzröhrchens, um dann klar zu werden und unter Blasenbildung den ganzen Inhalt des Röhrchens auszufüllen. Nach dem Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol zeigte der Körper dieselben Eigenschaften. Er löst sich in NaOH klar und in Na_2CO_3-lösung zu einer etwas trüben Flüssigkeit, woraus hervorgeht, dass es

sich zum allergrössten Teil um eine Säure und kein Lakton handelt, da letztere bekanntlich gegen Sodalösung beständig sind. Dass aber noch ein nicht saurer Körper der Säure beigemischt ist, der eben obige Trübung verursacht, erklärt auch die Differenz zwischen Gefundenem und Berechnetem in der Verbrennungsanalyse:

0,1799 gr Substanz: 0,4208 gr CO_2; 0,0920 gr H^2O
= C 63,80%
H 5,72%

berechnet für die Erythrose-Carbonsäure:

$C_{17}H_{16}O_6$ = C 64,55%
H 5,06%.

Salze.

Die Säure bildet nach dem Neutralisieren mit NH_3 mit Silbernitratlösung ein ihrer Configuration entsprechendes unbeständiges Silbersalz, ein fast amorphes Zink-, ein undeutlich krystallinisches Baryum-, aber ein gut krystallierbares Calciumsalz. Letzteres entsteht auf Zusatz von Chlorcalcium zu ihrer wässrigen Lösung und krystallisiert bei reichlicher Konzentration in winzigen, sternförmig gruppierten, aus derben Prismen bestehenden Aggregaten, die sich beim Verteilen in der Flüssigkeit sehr rasch vermehren.

Das optische Drehungsvermögen beträgt: + 200°.

0,3178 gr Substanz wurden in 26,7672 gr absol. Alkohol gelöst und bei 14° polarisiert:

p = 1,1869
l = 200 mm α = + 3,78 (Mittel aus vier Ablesungen)
d = 0,7982

ergibt: $(\alpha)_D^{14}$ = + 200°.

II.

Zur Kenntnis des 1,1-Diphenylglycerins.

Theoretischer Teil.

C. Paal und K. Zahn[1]), die zuerst das Diphenylglycerin auf synthetischem Wege darstellten, behandelten dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure, indem sie rückfliessend eine zeitlang kochten, und erhielten hieraus ein teils krystallinisches, teils öliges Produkt, deren Analysen nach der Trennung des Öles von den Krystallen und Bestimmung beider Teile für sich je auf einen Körper schliessen liessen, bestehend entweder aus zwei Molekülen Diphenylglycerin minus drei Molekülen Wasser, oder aber auch aus einem Gemisch von einem Diphenylglycerin, welches ein Mol. und einem, welches zwei Mol. Wasser abgespalten hat.

Sie gewannen auch aus den Krystallen und dem Öl je ein Oxim, von denen sich jedes auf Grund der vorgenommenen Verbrennungsanalysen als das Oxim eines Diphenylglycerins erwies, welches zwei Mol. Wasser abgespalten hat.

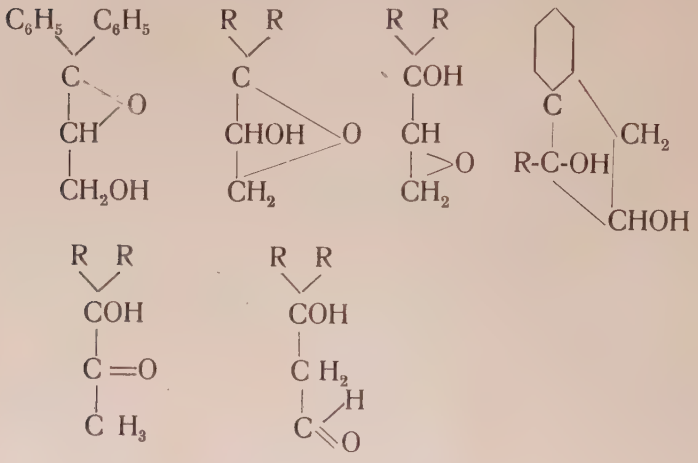
Eine weitere eingehendere Untersuchung über die Konstitution der gebildeten Verbindung wurde von K. Zahn nicht mehr durchgeführt.

Da nun für die Art des chemischen Vorganges der Wasserabspaltung verschiedene Möglichkeiten vorhanden sind, und schliesslich auch noch infolge Umlagerung

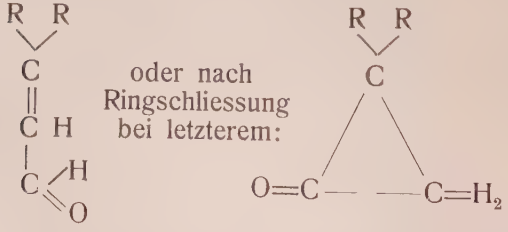
1) Ber. chem. Ges. 1907. 8 pag. 1819.

oder auch Ringschliessung verschiedene Verbindungen resultieren können, wie

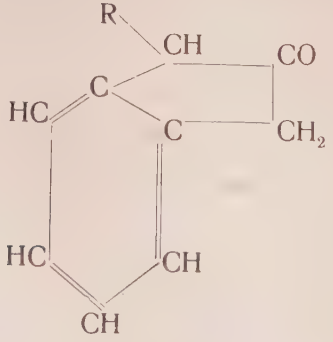
1. ein Diphenylglycerin minus ein H^2O:



2. ein Diphenylglycerin minus 2 H^2O:



oder nach Wanderung eines H atoms eines Phenylrestes an das noch kein H gebunden enthaltende C atom:



oder

3. vielleicht Gemische aus einem Mono- und einem Dianhydrid, so stellte ich es mir auf Anregung von Herrn Professor Dr. C. Paal hin zur Aufgabe, die Konstitution jenes Reaktionsproduktes, das ich übrigens auch bei der Behandlung des Diphenylglycerins mit verdünnter Salzsäure erhielt, näher zu ermitteln.

Anfangs angestellte Krystallisationsversuche mit dem öligen Produkte waren erfolglos.

Eine vorgenommene Molekulargewichtsbestimmung des krystallinischen Teiles nach der Beckmann'schen Gefrierpunkterniedrigungsmethode ergab die Zahl 364,5 und stimmte weder auf das Molekulargewicht eines Mono- (226), noch eines Dianhydrids des Diphenylglycerins.

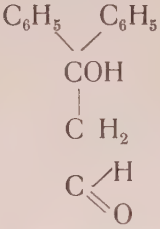
Da nun auch der Schmelzpunkt der Krystalle in relativ weiten Grenzen, nämlich zwischen 113°—117° lag, und deshalb die Annahme berechtigt erschien, dass der Körper nicht einheitlich sei, versuchte ich, mittelst Digestion mit Alkohol, Benzol und schliesslich auch Methylalkohol eine Trennung der vielleicht gemischt vorliegenden Körper zu erzielen, konnte aber eine solche nicht genau erreichen, da die Schmelzpunkte der Verdunstungsrückstände der verschiedenen Auszüge wiederum ganz unscharf blieben.

Ein Versuch, das krystallinische Produkt mittelst Essigsäureanhydrid zu acetylieren oder vielleicht hierbei nochmals eine Wasserabspaltung zu bewirken, lieferte nur öliges Produkt.

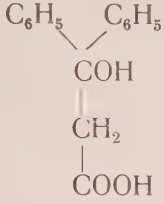
Ich stellte aber fest, dass es sich beim Öl wie bei den Krystallen um einen Aldehyd bezw. um ein Gemisch von Aldehyd und Keton handeln muss; denn sowohl ersteres als auch letztere reduzieren ammoniakalische Silberlösung und färben fuchsinschweflige Säure rot.

Vakuumdestillation des Reaktionsgemisches und Oxydation des Destillates.

Da möglicherweise eine Trennung des Körpergemisches durch Destillation gelingen konnte, unterwarf ich das gesamte Reaktionsprodukt mehrere Male der fraktionierten Destillation im luftverdünnten Raum. Das anscheinend einheitliche, zwischen 176° und 178° unter 20 mm Druck übergegangene Destillat, das wiederum typische Aldehydeigenschaften aufwies, versuchte ich in der Annahme, dass ihm vielleicht nebenstehende Formel zukomme:



mittelst ammoniakalischer Silberlösung zu oxydieren, wobei der Aldehyd in die entsprechende Säure, die Diphenyl-β-oxypropionsäure übergehen konnte:



Wäre nämlich dies zu erreichen gewesen, so wäre dadurch der Ort des Wasseraustrittes und somit auch die Konstitution des einen Körpers des Reaktionsgemisches bewiesen.

Es trat nun hierbei zwar Bildung eines starken Silberspiegels und Ausscheidung von grauem Silber ein, jedoch erhielt ich die gewünschte Säure nicht, sondern nur ein öliges Spaltungsprodukt, das nicht

zum Krystallisieren zu bringen war. Allerdings bestätigte auch eine Verbrennungsanalyse des Destillates die obige Annahme als unrichtig; denn sie stimmte nicht auf jenen Aldehyd, sondern das Analysen-Resultat hielt wieder die Mitte zwischen einem Mono- und einem Dianhydrid des Diphenylglycerins.

Wohl aber gewann ich durch Behandlung mit Natriumbisulfitlösung aus dem Destillate neben einem gelbgrünen Öl ein Aldehydadditionsprodukt, das nach der Trennung vom Öl, Zersetzung mit verdünnter H_2SO_4, Ausschütteln mit Äther und Verdunsten des letzteren einen Körper mit Aldehydeigenschaften hinterliess, der allerdings wiederum nicht krystallisierendes Öl eingeschlossen enthielt. Nach der Trennung von letzterem und öfteren Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther, Alkohol und schliesslich Aceton-Petroläther resultierte endlich eine Substanz, deren Verbrennungsanalyse auf ein Monanhydrid des Diphenylglycerins stimmte.

Oxime.

Um zu entscheiden, ob man es bei dem Reaktionsprodukt nur mit Monanhydriden zu tun hat, und von der Überlegung ausgehend, dass nur Aldoxime bei der Einwirkung wasserentziehender Mittel in die entsprechenden Nitrile übergehen, versuchte ich nun, die Anhydrisierungsprodukte in Oxime überzuführen. Denn wenn die Verbrennungsanalyse und Stickstoffbestimmung für das Oxim eines Mono- oder Dianhydrids sprechen, und das betreffende Oxim in ein Nitril überzugehen vermag, so ist damit die Konstitution schon näher festgestellt.

Zunächst wurden nochmals die Oxime der Krystalle und des öligen Teiles dargestellt. Ich erhielt von ersteren zum grössten Teil ein Oxim vom Schmelzpunkte 108° bis 110°, das wohl mit dem von K. Zahn dargestellten

mit dem Schmelzpunkte 109°—110° identisch ist, und wie K. Zahn fand, einem Oxim eines Diphenylglycerindianhydrids entspricht. Von dem öligen Teile jedoch gewann ich, im Gegensatze zu K. Zahn, der ebendasselbe Oxim erhielt, wie aus den Krystallen, ein solches vom Schmelzpunkte 141°—143°. Dieser Körper war aber sehr unbeständig, indem er schon nach ein bis zwei Tagen zu einem grünen Öl zerfloss. Er resultierte ausserdem in so geringer Menge, dass er für eine Analyse nicht reichte.

Ein sodann dargestelltes Oxim aus dem Destillate der oben erwähnten Vakuumdestillation lieferte nur aus Benzol-Petroläther eine Krystallisation, aber von geringer Menge und wenig beständig, wahrscheinlich infolge Nitrilbildung. Alles übrige blieb vollständig ölig, teils auch harzig amorph.

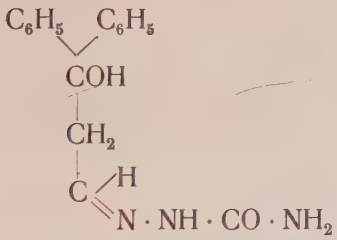
Nach Entziehung des noch im Vakuumdestillationsrückstande enthaltenden Aldehyds mittelst Natriumbisulfit wurde auch aus dem Destillationsrückstande ein Oxim gewonnen, das jedoch gar keine Neigung zur Krystallisation zeigte, sondern nur nach einiger Zeit aus der öligen in eine zähe, harzige, gelbrot gefärbte Konsistenz überging.

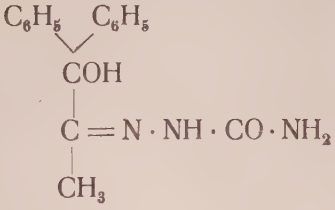
Ferner stellte ich aus dem Öle, das nach Verdunsten des Petroläthers resultierte, der zur Füllung des genannten Aldehyds der Vakuumdestillation aus Acetonlösung verwendet worden war, ein Oxim dar, das jedoch auf Grund der Analyse nicht als einheitlich angesehen werden konnte.

Semikarbazidverbindungen.

Darauf versuchte ich zur Erforschung der Konstistution des Reaktionsproduktes sowohl aus dem krystallinischen, als auch öligen Teile die Semikarbazide, bezw.

Semikarbazone darzustellen. Ich erhielt dabei von ersterem ein solches in gut krystallinischer Form, während die entstandene Semikarbazidverbindung des letzteren nicht zum Krystallisieren zu bringen war, selbst auch dann nicht, nachdem ich sie zum Zwecke der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid behandelt hatte. Allein genannte Verbindung aus den Krystallen war bei weitem nicht einmal einheitlich, denn ich gewann wiederum aus ihr einen Körper mit dem Schmelzpunkte 207°—208° und noch einen zweiten vom Schmelzpunkte 158°—160°. Die Verbrennungsanalyse des hochschmelzenden stimmte auf das Semikarbazid bezw. Semikarbazon eines Diphenylglycerinmonanhydrids, dem also je nach Abstammung von Aldehyd oder Keton die eine oder andere Konstitution zukommt:





Der zwischen 158° und 160° schmelzende Körper jedoch ergab nach seiner Verbrennungsanalyse ein Resultat, das die Mitte hielt zwischen einer Semikarbazidverbindung eines Mono- und einer eines Dianhydrodiphenylglycerins.

Schliesslich resultierte ausserdem noch ein Körper mit dem Schmelzpunkte 157°—185°, voraussichtlich eine Mischung beider obigen Verbindungen.

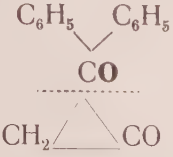
Vakuumdestillation des öligen Teiles des Reaktionsproduktes.

Auch eine Vakuumdestillation des öligen Teiles allein wurde vorgenommen behufs Trennung mehrerer vielleicht in Mischung vorliegender Verbindungen, zumal da die

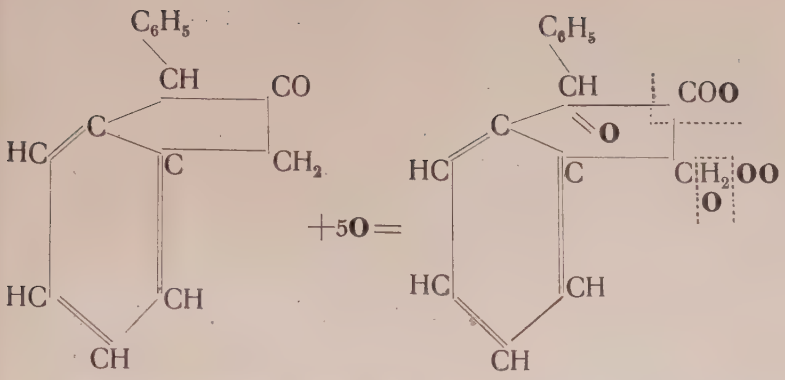
Verbrennungsanalyse desselben für einen Körper gesprochen hatte, der in der Mitte lag zwischen einem Mono- und einem Dianhydrid des Diphenylglycerins. Aus dem Destillate gewann ich nun auch, allerdings in geringer Ausbeute, mittelst Natriumbisulfit einen einheitlichen Körper mit Aldehydeigenschaften, der sich jedoch weder mit ammoniakalischer Silberlösung noch mit KM_nO_4 oxydieren liess und überdiess auch schon nach kurzer Zeit die Aldehydeigenschaften wieder verloren hatte, was wohl auf eine schnelle Kondensation zurückzuführen ist. Aus dem übrigen Öle, das Natriumbisulfit nicht addiert hatte, konnten aber noch eine Semikarbazidverbindung und ein Oxim erhalten werden. Da erstere jedoch nach drei Tagen im Exsikkator nicht anfing, krystallinisch zu werden, wurde von einer weiteren Behandlung und näheren Untersuchung Abstand genommen. Das gewonnene Oxim, auch nur undeutlich krystallinisch, erwies sich auf Grund seiner Verbrennungsanalyse wiederum als ein Gemisch, das die Mitte hielt zwischen dem Oxim eines Diphenylglycerinmono- und dem eines Diphenylglycerindianhydrids.

Oxydation der Anhydrisierungs-Produkte.

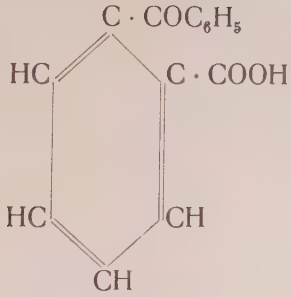
Von der Überlegung ausgehend, dass sowohl die Anhydrokörper mit offener Kette als auch ein eventuell gebildetes Trimethylenderivat



durch Oxydation Benzophenon abspalten müssten und andererseits bei einem ebenfalls möglichen Phenylindanketon unter Abspaltung von CO_2 und H_2O



Benzophenonorthokarbonsäure, o-Benzoylbenzoesäure, entstehen könnte:



habe ich schliesslich den krystallinischen, wie den öligen Teil des Reaktionsproduktes mit den berechneten Mengen KM_nO_4 behandelt. Hierbei konnte ich jedoch nur feststellen, dass bei beiden durch die Oxydation eine Abspaltung von Benzophenon eintrat, das sowohl als Benzophenonoxim, als auch Benzophenonphenylhydrazin identifiziert wurde. Benzoylbenzoesäure aber war nicht gebildet worden, was einerseits die Verbrennungsanalyse des übrigen Oxydationsproduktes bestätigte und andererseits auch dadurch nachgewiesen wurde, dass dasselbe nicht in Antrachinon übergeführt werden konnte.

Während das übrige Oxydationsprodukt des krystallinischen Teiles zwei Säuren aufweist, die infolge ihrer verschieden löslichen Kalksalze erkannt und getrennt

werden können, scheinen beim öligen Teile schliesslich ausser Essigsäure ebenfalls noch krystallisierende höhermolekulare Säuren zu resultieren.

Man kann immerhin fast mit Sicherheit annehmen, dass im gesamten Reaktionsprodukt Körper sowohl mit ketten- als auch ringförmiger Konstitution vorliegen und dass auch ihre Entstehung von der Dauer der Einwirkung des wasserentziehenden Mittels abhängig ist.

Jedenfalls ist nach den gemachten Erfahrungen die Oxydation des Anhydrodiphenylglycerins und die Überführung der Oxydationsprodukte in Salze am ehesten geeignet, die Substanzgemische zu trennen und ihre Konstitution sicher festzustellen.

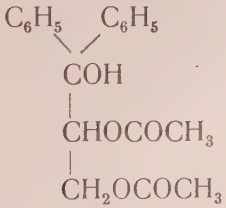
Praktischer Teil.

Diphenylglycerin.

Ich stellte mir zunächst genügende Mengen Diphenylglycerin her, indem ich abweichend von der Darstellung desselben durch K. Zahn für je 5 gr Glycerinsäuremethylester 5 gr Magnesium, 32,1 gr Brombenzol und 80 gr. absol. Äther in Reaktion brachte. Auf diese Weise erhielt ich grössere Ausbeuten und zwar aus je 5 gr Ester 6,4 gr Diphenylglycerin = 61 % der theoretischen Menge.

Acetylierung des Diphenylglycerins.

Ausserdem gewann ich nebenbei auch ein acetyliertes Diphenylglycerin



das mit dem von K. Zahn dargestellten (Acetylierung mittelst Acetylchlorid in Pyridinlösung) identisch ist. Die von mir ausgeführte Acetylierung geschah mit Essigsäureanhydrid.

Zu diesem Zwecke wurde 1 gr Diphenylglycerin mit 5 gr $(CH_3CO)_2O$ in einem Kölbchen mit Steigerohr etwa $^3/_4$ Stunden auf freier Flamme erhitzt. Darauf

versetzte ich mit zirka 50 gr Wasser, wobei sich weissliche Klümpchen ausschieden, die sich bald zu einer festen Masse vereinigten. Dieselbe wurde abfiltriert, zerkleinert, mit viel Wasser ausgewaschen und aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert. Hierzu eignet sich auch absoluter Alkohol, am besten aber Alkohol, dem nach Lösung des Körpers tropfenweise Wasser und nach eingetretener Trübung zur Aufhellung eine Spur Äther zugefügt wird. Das auf diese Weise dargestellte acetylierte Diphenylglycerin bildet mittelgrosse, derbe, weisse Prismen, aus absolutem Alkohol aber mehr durchsichtige Krystallblättchen, vom Schmelzpunkte 129°—131°.

Die Ausbeute war eine sehr gute; gegenüber der theoretischen Menge von 1,46 gr erhielt ich 1,3 gr.

Wasserabspaltung im Diphenylglycerin durch Kochen mit verdünnter H^2SO_4 bezw. HCl.

10 gr Diphenylglycerin wurden mit 100 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 + 4) und einigen Siedeperlen in einem Kolben mit Rückflusskühler auf einem Drahtnetz zum Sieden erhitzt und eine Viertelstunde lang auf der Siedetemperatur erhalten. Hierbei schmolzen die Diphenylglycerinkrystalle zu einem gelblichen Öl, das sich kurze Zeit auf der Oberfläche der Flüssigkeit verbreitete, bald aber zu Boden sank. Dieses Reaktionsprodukt wurde nun zur Erzielung einer Krystallisation während 2—3 Tagen einer Temperatur von — 10° ausgesetzt, nachdem vorerst die Glaswandungen mit einem Glasstabe gerieben und auch das Öl mit einigen Impfkrystallen vermischt worden war.

Da aber keine Krystallisation eintrat, wurde darauf der Kolbeninhalt durch öfteres Ausschütteln mit Äther extrahiert, der Auszug mit wasserfreiem Natriumsulfat

getrocknet, der überschüssige Äther abdestilliert und dann in einem Schälchen zum Verdunsten beiseite gestellt. Hierbei resultierte ein gelblichgrünes, aromatisch riechendes Öl, das sehr bald, aber nur teilweise, krystallinisch erstarrte. Das Ölige löste sich leicht in absolutem — schwerer in wässerigem — Alkohol und wurde so von den krystallinischen Abscheidungen annähernd getrennt. Es war nämlich nicht möglich, eine scharfe Trennung der Krystalle vom Öl zu erzielen, da dieselben sowohl in wässerigem als auch 96%igem und absolutem Alkohol immerhin etwas löslich sind. Andererseits lösen sich Krystalle und Öl sehr leicht in Benzol und sehr schwer in Petroläther.

Die öligen Anteile in krystallisierte Form zu bringen, gelang auch nicht, obgleich die mannigfaltigsten Versuche angestellt wurden, wie Lösen in Alkohol und Impfen mit einer Probe der krystallinischen Ausscheidung, dann Behandlung mit wässerigem Alkohol, Benzol-Petroläther und endlich noch Äther-Petroläther.

Hierauf machte ich von dem krystallinischen Teile eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmannschen Gefrierpunkterniedrigungsmethode, anfangs in Benzol und darauf in Äthylenbromid, das sich am besten dafür eignete, und erhielt die Zahl 364,5.

$$M = \frac{100 \cdot 0{,}139 \cdot 118}{30 \cdot 0{,}15} = 364{,}5$$

$$M = \frac{100 \cdot p \cdot T}{l \cdot c}$$

M = Molekulargewicht
p = Substanzmenge
T = molek. Depression
l = Menge des Lösungsmittels
c = Erniedrigung

$C_2H_4Br_2$ = 3,375
3,372
3,375
3,374
= 3,375 (Mittel der Ablesungen)

Lösung = 3,224
3,225
3,223
3,225
= 3,225 (Mittel)

Dieselbe ist jedoch in keinen Zusammenhang mit der Höhe des Molekulargewichts eines Mono- oder Dianhydrids des Diphenylglycerins oder einer gleichen Mischung beider zu bringen.

Da aber auch der Schmelzpunkt der Krystalle in relativ weiten Grenzen liegt (113°—117°), nahm ich an, dass der Körper nicht einheitlich sei, und versuchte daher, eine Reinigung des Körpers, bezw. eine Trennung der vielleicht gemischt vorliegenden Verbindungen zu erzielen, indem ich mit geeigneten Lösungsmitteln digerierte und Rückstand und Gelöstes nach Verdunsten des Lösungsmittels für sich untersuchte. Die Auszüge mit Benzol und Alkohol besassen nach dem Verdunsten der Lösungsmittel und Trocknen des Rückstandes im Exsikkator den Schmelzpunkt 102°—108° und der mit Methylalkohol gewonnene 99°—165°. Der Rückstand nach dem Digerieren mit Benzol zeigte folgende Eigenschaften: Sintern bei 120° und langsames Schmelzen zwischen 122° und 130°; der nach dem Digerieren mit Alkohol einmal: Sintern 132°, Schmelzen 135°—141°, ein anderes Mal Schmelzen 120°—141°; der Rückstand nach der Digestion mit Methylalkohol schmolz zwischen 143°—147°.

Zur Acetylierung des krystallinischen Reaktionsproduktes erhitzte ich 0,5 gr mit 10 gr Essigsäureanhydrid im Kölbchen mit Steigrohr $^3/_4$ Stunden über freier Flamme.

Nach dem Erkalten versetzte ich mit 50 gr Wasser und stumpfte die überschüssige Säure durch Zusatz von gepulvertem Natriumkarbonat ab. Sodann wurde mit Äther fünfmal ausgeschüttelt, und der Äther mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und verdunsten gelassen. Hierbei blieb ein gelbes, aromatisch riechendes Öl zurück, das jedoch weder aus Benzol-Petroläther, noch aus absolutem oder wässerigem Alkohol krystallinsch zu erhalten war und daher nicht weiter untersucht wurde.

Vakuumdestillation des Reaktionsgemisches und Oxydation des Destillates.

10 gr des Reaktionsproduktes, Krystalle und Öl, wurden aus einem Vakuumkölbchen zuerst unter 16 mm Druck und nachher noch einmal unter 20 mm destilliert. Während anfangs der grösste Teil zwischen 187° und 189° überging und eine gelblichbraune, schwere Flüssigkeit bildete, destillierte beim zweitenmale schon zwischen 176° und 178° ein leichtes Öl über, das zuerst rotgelb war, bald aber heller und schliesslich fast farblos wurde. Die Menge dieses Destillates betrug 5,3 gr. Es besass typische Aldehydeigenschaften; denn es reduzierte ammoniakalische Silberlösung, gab mit $NaHSO_3$ ein Additionsprodukt und färbte fuchsinschweflige Säure rot.

Für die Oxydation zur erwarteten Diphenyl-β-oxypropionsäure wurde 1,0 gr Destillat in 30 gr reinstem Aceton gelöst und die für 2 Mol. $AgNO_3$ [+ NH_3] auf ein Molekül Aldehyd — es wurde hierbei die Mitte zwischen einen Mon- und einem Dianhydrid des Diphenylglycerins genommen — berechnete Menge = 1,6 $AgNO_3$, gelöst in 5 gr H^2O und mit soviel NH_3 versetzt, bis der entstandene Niederschlag eben wieder in Lösung gegangen war, portionsweise unter Kühlung hinzugegeben.

Hierbei trat sofort eine intensive Reduktion des Silbers in Form eines starken Silberspiegels und Ausscheidung von grauem Silber ein. Aber auch in der Flüssigkeit blieb noch sehr viel Silber gelöst, was an der Ausscheidung von Chlorsilber auf Zusatz von einem Tropfen Salzsäure zu einer kl. Probe festgestellt wurde. Ich filtrierte nun und befreite das Filtrat durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade vom Aceton und Ammoniak. Hierbei schieden sich grosse Öltropfen ab, die dem Aussehen und dem Geruch nach nicht oxydierter Aldehyd zu sein schienen. Ich schüttelte alsdann öfters mit Äther aus, trennte die Ätherschicht von der wässerigen Flüssigkeit im Scheidetrichter und liess den Äther im Schälchen verdunsten. Der Verdunstungsrückstand stellte wiederum ein Öl dar, das zwar noch fuchsinschweflige Säure rötete, aber mit $NaHSO_3$ kein Additionsprodukt mehr bildete.

Nachdem nun auch die Verbrennungsanalyse des Destillates ein Resultat ergab, das in der Mitte lag zwischen der berechneten prozentualen Menge Kohlenstoff und Sauerstoff für ein Mono- bezw. Dianhydrodiphenylglycerin:

I. 0,3663 Substanz: 1,1391 gr CO_2; 0,1999 gr H_2O
$= C\ 84{,}81\%;\ H\ 6{,}105\%$

II. 0,3685 Substanz: 1,1431 gr CO_2; 0,2007 gr H_2O
$= C\ 84{,}63\%;\ H\ 6{,}093\%$

berechnet für das Monanhydrid:

$C_{15}H_{14}O_2 = C\ 79{,}64\%$
$H\ 6{,}15\%$

berechnet für das Dianhydrid:

$C_{15}H_{12}O = C\ 86{,}53\%$
$H\ 5{,}76\%$

behandelte ich dasselbe mit konzentrierter $NaHSO_3$-lösung. Es bildete sich rasch ein schwach gelbliches,

beinahe schwach öldurchtränktes, krystallinisches Additionsprodukt, das zur Entfernung von vielleicht nicht addierten Produkten und jener öligen Beimengung mit Äther ausgeschüttelt wurde. Dieser Ätherauszug hinterliess auch ein grünliches Öl, das $NaHSO_3$-lösung nicht mehr addierte. Das obige Additionsprodukt wurde abfiltriert und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Das hierbei entstandene Öl wurde mit Äther aufgenommen, diese Lösung mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und dann der Äther im Vakuum vertrieben. Es resultierte ein gelbes Öl, in welchem sich nach einem Tage kleine, nadelförmige Kryställchen bildeten. Um sicher zu sein, dass diese Krystallisation nicht etwa schon oxydierter Aldehyd, also Säure war, versetzte ich ein Kryställchen auf dem Uhrglase mit Na_2CO_3-lösung. Es trat aber keine CO_2entwicklung bezw. Salzbildung ein, sondern es wurde beim Verreiben zäh schmierig. Nach einigen Tagen war der Aldehyd fast gänzlich krystallinisch geworden, aber doch noch etwas mit gelblichgrünem Öl durchtränkt. Da nach längerem Stehen im Exsikkator das Öl nicht verschwand, wurde der Aldehyd mit Petroläther versetzt, wobei das Öl in Lösung ging. Auf diese Weise wurde die Krystallisation rein weiss erhalten. Während der Petroläther nach dem Verdunsten ein hellgrünes Öl hinterliess, das nicht zum Krystallisieren zu bringen war, erhielt ich beim Umkrystallisieren der festen Masse durch Auflösen in Benzol und Überschichten mit Petroläther eine schöne weisse Krystallmasse, bestehend aus kurzen, durchsichtigen, plattgedrückten Nadeln.

Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes aber machte ich folgende eigenartige Beobachtung: Bei 146° nämlich schien der Körper anzufangen zu schmelzen, jedoch es war nur eine oberhalb gelegene, dünne Schicht, die sich in einen kleinen grünlichen Tropfen

verwandelte. Sodann stieg das Thermometer ohne Einfluss auf die Substanz bis 158°. Von hier bis 161° schmolz sie, ohne jedoch ganz klar zu werden. Deshalb wurde sie noch mehrere Male aus heissem, wässerigen Alkohol umkrystallisiert. Trotzdem aber gelang es nicht, einen einheitlichen Schmelzpunkt zu erhalten — der Schmelzpunkt lag das eine Mal zwischen 149° und 153°, dann wieder zwischen 155° und 160° — bis endlich beim Umkrystallisieren mittelst Aceton, oder noch besser, aus Aceton-Petroläther doppelpinselförmige, seidenglänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 181° bis 183° resultierten. Die Verbrennungsanalyse dieses Körpers ergab:

0,1035 gr Substanz : 0,3025 gr CO_2; 0,0541 gr H_2O
= C 79,71%; H 5,84%

und stimmt mithin auf das Monanhydrid des Diphenylglycerins:

$C_{15}H_{14}O_2$ = C 79,64%
H 6,15%.

Oxime.

Für die Gewinnung des Oxims des krystallinischen Reaktionsproduktes löste ich 0,4 gr desselben in 30 gr Alkohol und gab einen Überschuss, und zwar das Doppelte der für ein Dianhydrid berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins, also 0,26 gr, gelöst in 3 gr Wasser, und hierfür wiederum die berechnete Menge wasserfreien Natriumkarbonats, 0,2 gr gelöst in 2 gr Wasser, nach vorheriger Mischung dieser beiden Lösungen hinzu. Nach fünfstündigem Kochen am Rückflusskühler liess ich erkalten und dann im Vakuum zur Trockne verdunsten, wobei sich nach einem Tage eine schwach gelbe Krystallisation neben öligen Beimengungen bildete. Nun nahm ich mit Äther auf und trennte so das Oxim

von dem sich in Äther nicht lösenden Natriumchlorid. Die ätherische Lösung hinterliess nach Verdunsten im Vakuum ein grünes Öl, das erst nach acht Tagen anfing, etwas krystallinisch zu werden. Ich verrieb nun diese Krystalle unter Zusatz von einigen Tropfen Benzol mit einem Glasstabe in dem Öl, was zur Folge hatte, dass nach einigen Stunden in der Kälte auch letzteres fast ganz krystallinisch wurde. Diese allerdings selbst nach mehreren Tagen noch immer etwas ölig bleibende Substanz krystallisierte ich aus wässerigem Alkohol um. Hierbei bildeten sich nur am oberen Rande rein weisse, teils prismatische Blättchen, teils Nadeln mit dem Schmelzpunkte 108°—109°. Der übrige Teil blieb gelb und öldurchtränkt.

Bei einer nochmaligen Darstellung dieses Oxims wurde nach möglichstem Trocknen und Auskrystallisieren im Vakuum die ganze Masse mit Petroläther digeriert, um das noch eingeschlossene Öl von den Krystallen zu entfernen. Der Petroläther hinterliess nach dem Verdunsten eine schwach gelbe, harzige Masse. Der Digestionsrückstand wurde darauf zur Lösung des Oxims mit wenig Benzol versetzt, vom nicht gelösten NaCl abfiltriert und mit Petroläther überschichtet. Auch wurden zur Anregung der Krystallisation die Wände des Kölbchens mit einem Glasstabe gerieben. Hierbei bildete sich schnell eine starke Krystallisation, bestehend aus zu Drusen zusammengelagerten, derben, tafelförmigen Prismen neben einzelnen aus büscheligen Krystallnadeln bestehenden Gebilden. Ausserdem hatte sich am Boden des Kölbchens eine dunkle, amorphe Schicht abgesetzt. Während letztere aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert wurde und neben wenig Öl Krystalle vom Schmelzpunkt 93° —107° hinterliess, lieferte obige Krystallisation aus wässerigem Alkohol und einer Spur Äther zur Lösung

der eben entstandenen Trübung im Vakuum stark lichtbrechende Doppelprismen, die bei 86° anfingen, zu sintern und zwischen 97° und 108° endlich schmolzen. Schliesslich noch einmal aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert resultierten Krystallblättchen mit dem Schmelzpunkte 108°—111°.

Das Oxim des öligen Reaktionsproduktes wurde folgendermassen dargestellt:

2 gr Öl in 75 gr Alkohol wurden mit einer Mischung von 1,3 gr salzsaurem Hydroxylamin in 10 gr Wasser und 1,0 gr Natriumkarbonat in 10 gr Wasser versetzt und fünf Stunden rückfliessend gekocht. Nach Entfernung des Alkohols und Wassers im Vakuum wurde die entstandene Krystallisation mit Äther aufgenommen, vom nicht gelösten NaCl abfiltriert, und der Äther mit Natronlauge (1 + 2) so oft ausgeschüttelt, bis Essigsäure im Äther keine Trübung mehr verursachte. Hierauf wurde der noch anhaftende Äther aus der alkalischen Lösung durch gelindes Erwärmen verjagt, und sodann trocknes CO_2 gas eingeleitet, wobei sich das Oxim teilweise als amorphe, gelblich braune Flocken ausschied. Da diese weder aus Äther, noch aus Benzol-Petroläther krystallinisch und rein gewonnen werden konnten, wurden sie mit Alkohol ausgekocht, und letzterer nach dem Filtrieren verdunsten gelassen. Hierbei resultierte wiederum eine braune, schmierige, teils auch amorphe Masse, die nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Nun wurde die übrig gebliebene, alkalische Flüssigkeit mit Essigsäure angesäuert und mit Äther des öfteren ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit geglühtem Natriumsulfat und Verdunsten des Äthers erhielt ich eine gelbliche Krystallmasse, die aus Alkohol unter Zusatz von ganz wenig Wasser umkrystallisiert lange, plattgedrückte, seiden-

glänzende Krystallnadeln hinterliess, die jedoch selbst im Exsikkator schon nach zwei Tagen wieder zu einem grünen Öl zusammenschmolzen. Der Schmelzpunkt dieses Oxims lag zwischen 141° und 143°. Trotz 25maliger, oben beschriebener Ausschüttelung des in Äther gelösten Oxims mit Natronlauge wurde dieser immer noch auf Zusatz von Essigsäure getrübt und wurde daher schliesslich auch zum Verdunsten beiseite gestellt. Hierbei blieben ebenfalls Krystalle vom Schmelzpunkt 141°—143° zurück.

Bei einer zweiten Darstellung dieses Oxims wurde das Reaktionsprodukt erst nach acht Tagen im Vakuum ein wenig krystallinisch. Nachdem es in Benzol aufgenommen und vom ungelösten NaCl abfiltriert worden war, wurde es mit Petroläther überschichtet, und die Wandungen des Kölbchens zur Anregung der Krystallisation mit einem Glasstabe gerieben. Es schieden sich jedoch, selbst in die Kälte gebracht, nur einige schmutzige, amorphe Flocken ab, von welchen abfiltriert wurde. Da aber nach dem Verdunsten dieses Filtrates im Vakuum ebenfalls keine Krystallisation eintrat, das resultierende Öl ferner weder aus absolutem, noch aus wässerigem Alkohol auskrystallisierte, und endlich sich eine Probe desselben auch nicht vollständig in NaOH löste, wurde es noch einmal oximiert. Aber auch jetzt war es nicht krystallinisch zu erhalten, selbst auch dann nicht, nachdem ein Probe mittelst 20 Minuten langem Kochen am Rückflusskühler mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid acetyliert oder vielleicht auch hiebei ins betreffende Nitril umgewandelt worden war.

Zur Darstellung des Oxims des Destillates der Vakuumdestillation wurde ebenfalls wieder die doppelte für ein Diphenylglycerindianhydrid berechnete Menge Hydroxylamin angewendet:

0,5 gr Destillat wurden in 30 gr Alkohol gelöst und

mit einer Mischung vom 0,325 gr salzsaurem Hydroxylamin und 0,25 gr wasserfreiem Natriumkarbonat, beide in 10% wässeriger Lösung, fünf Stunden rückfliessend gekocht. Darauf ins Vakuum gebracht bildete sich nach einem Tage eine schöne Krystallisation, die aber auch ziemlich viel grünes Öl eingeschlossen hielt. Nun wurde diesem Oxim durch öfteres Digerieren mit wenig Wasser das Kochsalz entzogen, und der Rückstand aus schwach wässerigem Alkohol umkrystallisiert, nachdem vorher mit einer Probe die Überführung ins Natriumsalz und darauffolgende Ausfällung mit Essigsäure nur harziges Produkt geliefert hatten. Die aus wässrigem Alkohol erhaltene, etwas ölige Krystallisation wurde zur Entfernung der öligen Beimengungen auf einen Tonteller gestrichen und darauf nochmals umkrystallisiert. Hierzu wurden die immer noch ein wenig ölgetränkten Krystalle in Alkohol gelöst, mit Wasser bis zur schwachen Trübung und schliesslich zur Lösung dieser mit einer Spur Äther versetzt. Jedoch auch hierbei trat keine befriedigende Krystallisation ein. Neben winzigen Krystallen befand sich auch eine harzige, amorphe Masse. Nach Entfernung des Alkohols und Wassers im Vakuum krystallisierte ich schliesslich das Oxim aus Benzol-Petroläther um, wobei eine ganz geringe Krystallisation resultierte, bestehend aus sternförmig gruppierten Nadeln von Wetzsteinform, die jedoch, kaum dem Kölbchen entnommen, ölig wurden. Eine weitaus grössere Ausbeute erhielt ich beim Verdunsten des Petroläthers, was auf nicht geringe Lösungsfähigkeit des letzteren gegenüber dem Oxim schliessen lässt. Jedoch auch diese Krystallisation konnte von dem einschliessenden Öl nicht befreit werden.

Das Oxim des Vakuumdestillationsrückstandes, nach dem diesem noch der Teil entzogen worden war, der

mit $NaHSO_3$lösung ein Additionsprodukt bildete, stellte ich in folgender Weise dar:

Ich löste 4,0 gr des Öles in etwa 100 gr Alkohol, gab eine Mischung von 2,6 gr salzsaurem Hydroxylamin in 20 gr Wasser und 2,0 gr wasserfreiem Natriumkarbonat, heiss gelöst in 15 gr Wasser, also wieder das Doppelte der für ein Dianhydrid berechneten Menge, hinzu und kochte fünf Stunden lang am Rückflusskühler. Sodann verjagte ich Alkohol und Wasser im Vakuum, erhielt aber ausser Kochsalzkrystallen selbst nach langer Zeit kein krystallinisches Oxim. Es bestand aus einem hellgrünen Öl und war weder aus absolutem oder wässerigem Alkohol, noch aus Benzol - Petroläther krystallinisch zu gewinnen. Es wurde nur nach wochenlangem Stehen im Exsikkator schliesslich gelbrot gefärbt und harzig zäh.

Zwecks Darstellung des Oxims aus dem Öle, das nach Verdunsten des Petroläthers resultierte, der zur Fällung des Aldehyds des Vakuumdestillates aus Acetonlösung verwendet worden war, kochte ich 2,0 gr Öl, das ich in 60 gr Alkohol aufgenommen hatte, mit einer Mischung von 1,3 gr salzsaurem Hydroxylamin in 10 gr Wasser und 1,0 gr wasserfreiem Natriumkarbonat in 10 gr Wasser am Rückflusskühler fünf Stunden lang. Hierauf liess ich Alkohol und Wasser im Vakuum verdunsten und erhielt auf diese Weise schon nach einem Tage ein teils krystallinisches, teils öliges Produkt. Sodann trennte ich das NaCl mittelst Digerieren mit Wasser vom Oxim und krystallisierte letzteres nach einem erfolglosen Versuch aus Benzol-Petroläther schliesslich aus wässerigem Alkohol um, wonach es prismatische, schwach gelb gefärbte Nadeln mit dem Schmelzpunkt 165^0 – 167^0 darstellte. Die Verbrennungsanalyse ergab überraschender

Weise ein Resultat, das den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Oxime eines Mono- oder Dianhydrids des Diphenyglycerins weitaus übersteigt:

0,0971 gr Substanz : 0,2996 gr CO_2; 0,0612 gr H_2O
= C 84,15%; H 7,05%.

Semikarbazidverbindungen.

Zur Darstellung der Semikarbazidverbindung des krystallinischen Teiles wurde ein Überschuss von Semikarbazid angewendet und zwar berechnet für ein Dianhydrid: 3 gr (anstatt 2,67 gr) salzsaures Semikarbazid und 1,46 gr (anstatt 1,27 gr) Na_2CO_3 wurden in je 5 gr H_2O gelöst, beide Lösungen gemischt und zu einer Lösung von 5 gr der krystallisierten Anhydroverbindung in 75 gr Alkohol gegeben. Nach 5 stündigem Erhitzen am Rückflusskühler über freier Flamme wurde die Flüssigkeit ins Vakuum gebracht, worin schon nach einigen Stunden eine ziemlich beträchtliche, weisse Krystallisation eintrat. Da sich dieselbe nach einigen weiteren Stunden nicht vergrösserte, wurde sie abfiltriert, und das Filtrat bei gelinder Wärme auf dem Wasserbade eingeengt, wobei nachher im Vakuum wiederum eine starke Krystallisation resultierte. Die obigen zuerst abfiltrierten Krystalle digerierte ich mit kaltem Wasser, um das NaCl zu lösen, filtrierte das Ungelöste ab, wusch noch öfters mit Wasser aus und breitete sodann die Krystalle zum Trocknen auf einem Tonteller aus. Sie bildeten kleine, weisse, glänzende Schüppchen und ergaben ein positives Resultat bei der Lassaigne'schen Stickstoffprobe. Sie lösten sich sehr schwer in Benzol und Wasser, schwer in absolutem Alkohol und Aceton, leichter in wässrigem Alkohol und Aceton, leicht in Eisessig, woraus sie selbst nach grossem Wasserzusatz erst nach langer Zeit wieder ausfallen,

und gar nicht in Salzsäure und Natronlauge. Nach viermaligem Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol resultierten prächtige Prismen mit abgeschrägten Kanten vom Schmelzpunkte 207°—208°. Während des Schmelzens färbt sich die Substanz grün, bildet grosse Blasen und stieg im Röhrchen in die Höhe. Die Verbrennungsanalyse ergab ein Resultat, das auf das Semikarbazid eines Monanhydrids des Diphenylglycerins stimmt:

0,0508 gr Substanz = 6,9 ccm N bei 21° C u. 737 Barom.

Gefunden: 14,90% N

Berechnet: $C_{16}H_{17}O_2N_3$ = 14,84% N

0,2169 gr, Substanz = 0,5391 gr CO_2; 0,1201 gr H_2O

Gefunden: C 67,79%; H 6,19%

Berechnet: $C_{16}H_{17}O_2N_3$ = C 67,80%; H 6,01%

Die Mutterlauge dieses Körpers hinterliess beim Verdunsten teils grosse Prismen, teils sechseckige Blättchen, die bei 203° sinterten und zwischen 204° und 205° unter Zersetzung schmolzen. Von diesen wiederum die Mutterlauge wies neben schwach gelben, platten Prismen besonders am Rande seidenglänzende, zu Büscheln vereinigte Krystallnadeln auf.

Die nach dem Einengen des ersten Filtrates entstandene, starke Krystallisation bestand aus kleinen, matten, gelblichen Schüppchen und Nadeln, die sich leicht in Alkohol lösten und einen grossen Wasserzusatz zuliessen, bevor sie sich wieder ausschieden. Weil sie aber eben nicht einheitlich war, wurde sie mit Benzol unter Erwärmen digeriert, und nach dem Erkalten das Ungelöste vom Gelösten abfiltriert. Letzteres hinterliess nach dem Verdunsten in geringer Menge zwei in deutlich verschiedenen Krystallformen sich ausscheidende Körper, von denen der eine aus der Mitte des Schälchens aus weissen, zu Sternen gruppierten, sehr dünnen Nadeln mit dem Schmelzpunkte

156°—157° und der am Rande krystallisierende aus gelben Prismen mit dem Schmelzpunkte 134°—143° bestanden. Der Digestionsrückstand war jedoch wiederum kein einheitlicher Körper; denn sein Schmelzpunkt lag zwischen 160°—188°. Nach erfolglosen Versuchen, vielleicht eine Trennung der darin enthaltenen Verbindungen mittelst Digerieren mit Essigäther, Methylalkohol oder Schwefelkohlenstoff zu erreichen, krystallisierte ich ihn erst noch einmal aus wässrigem Alkohol um. Die hierbei entstandenen von geringer Mutterlauge abfiltrierten und getrockneten, glänzenden, prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkte 157°—185° wurden darauf zerrieben und des öfteren mit kleinen Mengen kalten Benzols aufgenommen. Es löste sich hierbei der weitaus grösste Teil und hinterliess, im Vakuum verdunstet, lange, spitze, durchsichtige Nadeln mit dem Schmelzpunkte 156°—158°, die noch einmal aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert wurden und dann den Schmelzpunkt 158°—160° besassen. Die Verbrennungsanalyse dieser Semikarbazidverbindung ergab folgendes Resultat:

0,1119 gr Substanz: 0,2930 gr. CO_2; 0,0627 gr H_2O
= C 71,41 %; H 6,26 %.

berechnet für das Semikarbazid eines Dianhydrids:
C 72,45 %; H 5,66 %.

Diese Zahlen weisen auf ein Gemisch von Karbaziden eines Mono- und Dianhydrids hin.

Der Rückstand bei letzterer Behandlung mit Benzol besass den Schmelzpunkt 157°—185°; weitere Auszüge liessen aber schliesslich nach ihren Verdunsten nicht mehr jenen einheitlichen Körper zurück, sondern zeigten, wohl infolge einer immerhin gewissen Lösungsfähigkeit des Benzols für das hochschmelzende Semikarbazid schliesslich einen ähnlichen Schmelzpunkt, wie ihn die Mischung hatte.

Zwecks Gewinnung des Semikarbazids des öligen Teiles löste ich 5 gr Öl in 75 gr Alkohol, versetzte mit einer Mischung von 3 gr salzsaurem Semikarbazid in 5 gr H_2O und 1,46 gr wasserfreiem Na_2CO_3, ebenfalls gelöst in 5 gr H_2O, und kochte rückfliessend fünf Stunden lang. Nach dem Erkalten vertrieb ich den Alkohol im Vakuum, goss das über einem hellgrünen Öl stehende Wasser ab, wusch noch einige Male mit Wasser nach und entfernte so das nebenbei gebildete NaCl. In dem vollends in vacuo getrocknetem Öle entstanden nach etwa zwei Tagen hie und da winzige Kryställchen, die jedoch trotz Zerreibung und Verteilung im Öl nicht mehr an Anzahl zunahmen. Ich nahm sodann mit Essigäther auf und filtrierte die nicht gelösten Kryställchen ab, die aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert den Schmelzpunkt 206°—207° besassen und wohl, zumal mit Rücksicht auf die schwierige Trennung beider Körper im Reaktionsprodukte, jenes Semikarbazid aus den Krystallen mit dem Schmelzpunkte 207°—208° ausmachten. Das nach dem Verdunsten des Essigäthers im Vakuum über KOH und H_2SO_4 zurückbleibende Öl zeigte nach tagelangem Stehen im Exsikkator keine Neigung zur Krystallisation und wurde daher behufs Acetylierung mit überschüssigem Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde mit Steigrohr erhitzt. Hierauf gab ich viel Wasser hinzu und stumpfte die Essigsäure zum grössten Teil mit gepulvertem Natriumkarbonat ab. Es schied sich hierbei eine dunkelgelbe, harzige Masse ab, die weder aus Benzol-Petroläther, noch aus wässrigem Alkohol zum Krystallisieren zu bringen war.

Vakuumdestillation des öligen Teiles des Reaktionsproduktes.

6 gr des Öles wurden unter 30 mm Druck destilliert; bei etwas über 190° begann die Destillation, und zwar ging die Hauptmenge der Substanz zwischen 200° und 205° über, wobei das Thermometer ziemlich lange auf 203° stehen blieb. Das noch bis 220° Übergehende bildete eine rotbraune Flüssigkeit mit süsslich blumenartigem Geruche. Der Rückstand war dunkelbraun und erstarrte nach kurzer Zeit zu einer amorphen Masse.

Das Destillat, 3,4 gr, schüttelte ich mit überschüssiger, konzentrierter Natriumbisulfitlösung, wobei sich eine reichliche Menge Additionsprodukt bildete. Ich filtrierte nun vom Bisulfitüberschusse ab und digerierte den etwas öligen Rückstand zwecks Trennung vom Öl mehrmals mit Äther. Dieser hinterliess beim Verdunsten etwa 2 gr eines grünlichen, aromatisch riechenden Öles, aus welchem ich eine Semikarbazidverbindung und ein Oxim darstellte.

Für ersteres löste ich 0,75 gr des Öles in 50 gr Alkohol und kochte fünf Stunden rückfliessend mit einer Mischung von 0,56 gr salzsaurem Semikarbazid in 2 gr Wasser und 0,27 gr wasserfreiem Natriumkarbonat in 2 gr Wasser, berechnet also in geringem Überschusse auf ein Diphenylglycerindianhydrid. Nach Verdunsten des Alkohols und Wassers im Vakuum resultierte ein gelbes Öl, dessen weitere Untersuchung aufgegeben wurde, da dasselbe nach dreitägigem Stehen im Exsikkator keine Neigung zur Krystallisation zeigte.

Zwecks Oximierung erhitzte ich 0,75 gr Öl, gelöst in 50 gr Alkohol mit der für ein Dianhydrid mit einem Überschusse berechneten Mischung von salzsaurem Hydroxylamin, also 0,52 gr in 4 gr Wasser und der hierfür nötigen Menge wasserfreien Natriumkarbonats,

0,4 gr in 4 gr Wasser gelöst, fünf Stunden am Rückflusskühler über freier Flamme. Sodann vertrieb ich Alkohol und Wasser in vacuo und erhielt, nachdem ich das gebildete NaCl mittelst Digerieren mit Wasser entfernt hatte, nach kurzer Zeit ein undeutlich krystallinisches Oxim. Da sich nach einem Tage die Krystallisation im Vakuum nicht vermehrt hatte, nahm ich alles in Benzol auf, versetzte bis zur schwachen Trübung mit Petroläther und gewann auf diese Weise, wenn auch in sehr geringer Ausbeute, einen gut krystallisierten Körper vom Schmelzpunkt 138°—141°. Dieses Oxim bestand aus derben, plattgedrückten, stumpfen, sehr stark lichtbrechenden Nadeln. Die Verbrennungsanalyse ergab folgendes Resultat:

0,1211 gr Substanz: 0,3480 gr CO_2: 0,0654 gr H_2O
= C, 78,37%; H 6,04%
0,2216 gr Substanz = 12 ccm N bei 18° C, 744 Barom.
Gefunden: 6,10% N.

und liegt dieses daher in der Mitte zwischen dem Oxim eines Diphenylglycerinmono- und dem eines Diphenylglycerindianhydrids.

Berechnet für das Oxim eines Monanhydrids:
$C_{15}H_{15}NO_2$ = C 74,68%; H 6,22%
N = 5,809%
für das Oxim eines Dianhydrids:
$C_{15}H_{13}NO$ = C 80,72%; H 5,82%
N = 6,278%.

Das Natriumbisulfitadditionsprodukt wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und achtmal mit Äther zur Aufnahme des freigemachten Aldehyds ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen des Äthers mit geglühtem Natriumsulfat wurde derselbe zum Verdunsten ins Vakuum gebracht. Hierbei blieb ein schwach rot gefärbtes Öl

zurück, das weder in der Kälte, noch aus Benzol-Petroläther zum Krystallisieren zu bringen war. Als ich es aber schliesslich mit Alkohol versetzte, um es wieder zu lösen und dann vielleicht hieraus oder nach Zusatz von Wasser krystallinisch zu gewinnen, schied sich plötzlich ein weisses Krystallmehl aus, während der überstehende Alkohol das übrige Öl in Lösung hielt. Ich filtrierte die Krystalle ab, wusch öfters mit wässrigem Alkohol nach und trocknete auf einem Tonteller. Dieser Körper war leicht löslich in Benzol, schwer in Aceton und Äther und fast unlöslich in Petroläther, heissem Alkohol und Wasser. Er reduzierte ammoniakalische Silberlösung schwach, stärker nach dem Erhitzen, und färbte fuchsinschweflige Säure rot. Während ein kleiner Teil aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert wurde — infolge der immerhin geringen Lösungsfähigkeit des Petroläthers kam der Körper trotz Zugabe von sehr viel Petroläther zu wenig Benzollösung erst nach längerer Zeit krystallinisch heraus — und hierbei sternförmig gruppierte, platte Nadeln mit dem Schmelzpunkte 169° bis 171° bildete, löste ich die übrigen 0,5 gr in 20 gr reinstem Aceton, gab die für 2 Mol. $AgNO_3$ [+ NH_3] auf ein Molekül Dianhydrid berechnete Menge = 0,81 gr $AgNO_3$ portionsweise hinzu, gelöst in 3 gr Wasser und vorsichtig mit soviel Ammoniak versetzt, bis der entstandene Niederschlag eben wieder in Lösung gegangen war, und erhitzte eine halbe Stunde mit Steigrohr auf dem Wasserbade. Darauf erkaltet, wurde vom gebildeten Silberspiegel abgegossen, des öfteren das Kölbchen mit Aceton ausgespült und dieses mit jener Flüssigkeit vereinigt. Letzteres enthielt auch feste, schwärzliche Beimengungen, vermutlich Silbersalz, und wurde daher filtriert. Das Filtrat, dem ich etwa die gleiche Menge Wasser zugesetzt hatte, erwärmte ich zur Verjagung des

Acetons auf dem Wasserbade gelinde und fällte sodann das Silber mit H_2S aus. Andererseits schlämmte ich den Filterrückstand mit Wasser an, fällte auch hieraus das Ag mittelst Schwefelwasserstoff und vereinigte schliesslich nach dem Abfiltrieren und gutem Auswaschen der Schwefelsilberniederschläge die beiden Filtrate. Ich engte nun auf dem Wasserbade ein, filtrierte, da eine Verharzung einzutreten schien, noch einmal und versetzte zur Bildung eines eventuellen Natriumsalzes mit einem Tropfen NaOH. Aber auch hiernach resultierte, weiter eingedampft, eine braune, verharzte Lösung, die zuletzt ganz dunkel und zäh wurde. Die beiden H_2S-niederschläge kochte ich mit absolutem Alkohol mehrere Male aus, liess letzteren im Schälchen verdunsten und erhielt hierbei durchsichtige, platte Prismen mit dem Schmelzpunkte 169°—172°, die wegen ihrer grossen Ähnlichkeit mit dem zur Verwendung gelangten Aldehyd identisch zu sein schienen. Dass dieser zurückgebliebene Körper auch keine Säure war, bewies ich dadurch, dass er mit Na_2CO_3-lösung keine Kohlensäure entwickelte, noch überhaupt in Lösung ging.

Zur Oxydation mit KM_nO_4 löste ich 0,4 gr Aldehyd in 20 gr reinstem Aceton und gab in kleinen Portionen 0,3 gr KM_nO_4, gelöst in 3,0 gr H^2O, hinzu, berechnet also auf ein Diphenylglycerindianhydrid mit einem Überschuss von einem halben Atom Sauerstoff. Nach drei Stunden war zwar Abscheidung von Braunstein eingetreten, und die überstehende Flüssigkeit farblos geworden, aber nach dem Abfiltrieren vom Braunstein und beim Verdunsten des Acetons durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade schied sich am Boden eine weisse Krystallmasse ab, die wiederum Ähnlichkeit mit dem Aldehyd hatte. Es wurde daher noch zur Trockne eingedampft, sodann mit Benzol, das sich für den

Aldehyd als bestes Lösungsmittel erwiesen hatte, aufgenommen und in grossem Überschusse mit Petroläther versetzt. Nach einiger Zeit krystallisierten die bekannten, durchsichtigen, platten Nadeln mit dem Schmelzpunkte 169°—171° aus, ein Beweis dafür, dass $KMnO_4$ keine Einwirkung auf den Körper gehabt hatte. Die Reduktion zu Braunstein hatte also nur das Aceton bewirkt, das ja immer noch Spuren leicht oxydierbarer Substanzen enthält. Jetzt aber machte ich die interessante Beobachtung, dass der Körper plötzlich nicht mehr fuchsinschweflige Säure rot färbte, also seine Aldehydeigenschaften auf einmal verloren hatte. Selbst auch die Mutterlauge zeigte diese nur noch in kaum nennenswerter Weise. Es hatte sich demnach aus dem Aldehyd ein Kondensationsprodukt gebildet.

Oxydation des krystallinischen Teiles des Reaktionsproduktes.

1,0 gr des krystallinischen Teiles wurde in 30 gr reinstem Aceton gelöst und portionsweise eine $5^1/_2$ Atomen Sauerstoff, also einem Überschusse von einem halben Atom entsprechende Menge $KMnO_4 = 2{,}86$ gr, in 20 gr Wasser gelöst, hinzugegeben. Nach einem halben Tage war die Oxydation beendet, und wurde der ausgeschiedene Braunstein von der überstehenden, farblosen Flüssigkeit abfiltriert und öfters, anfangs mit Aceton und nachher mit heissem Wasser nachgewaschen. Das Filter mit Braunstein wurde ausserdem noch mit Alkohol ausgekocht, und die Auskochung mit jener Flüssigkeit vereinigt. Diese Lösung erwärmte ich sodann zur Verjagung des Acetons auf dem Wasserbade und engte schliesslich noch etwas ein. Nach dem Verschwinden des Acetons war die Flüssigkeit schwach milchig trüb und roch stark nach Benzophenon. Ausserdem schieden sich allmählich

am Boden einige gelbliche Öltröpfchen ab. Dieses Öl wurde nunmehr mit Äther ausgeschüttelt, der Äther mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und verdunsten gelassen. Hierbei resultierte ein hellgrünes, aromatisch und nach Benzophenon riechendes Öl, das zu seiner Identifizierung sowohl in das bekannte Benzophenonoxim als auch ins Benzophenonphenylhydrazin übergeführt wurde.

Es wurden zu ersterem Zwecke 1,0 gr Öl und 1,2 gr Hydroxylaminchlorhydrat in einer Mischung von 13 ccm Alkohol und 8 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz einer Lösung von 2 gr Natriumhydroxyd in 3 ccm Wasser eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit viel Wasser versetzt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sofort Benzophenonoxim in fein krystallinischer Form ausfiel. Nach dem Abfiltrieren und mehrmaligem Waschen mit Wasser wurde es aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert und besass darauf den dem Benzophenonoxim eigenen Schmelzpunkt von 141°.

Zur Überführung des Benzophenons ins Benzophenonphenylhydrazin wurde das Öl mit einem Überschusse von salzsaurem Phenylhydrazin, essigsaurem Natrium, etwas Essigsäure und etwa dem gleichen Volumen Alkohol drei Stunden mit Steigrohr auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde sodann mit viel Wasser und Essigsäure versetzt, wobei das Benzophenonphenylhydrazin sich als gelber Krystallbrei nach kurzer Zeit am Boden absetzte. Abfiltriert und aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert resultierten die charakteristischen, schwach gelb gefärbten, gezackten Nadeln des Benzophenonphenylhydrazins mit dem Schmelzpunkte 137°.

Die Lösung des Kaliumsalzes wurde zur Aus-

scheidung der freien Säure mit verdünnter Salzsäure versetzt und, da eine ölige Abscheidung eintrat, mit Äther extrahiert. Dieser wurde mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und hinterliess nach seinem Verdunsten teils prismatische, teils ineinander verwachsene, nadelige Krystalle mit einem Stich ins Gelbliche. Sie wurden daher noch einmal aus viel heissem Wasser umkrystallisiert. Hierbei bemerkte ich, dass die Krystalle in der Hitze teilweise zu Öltropfen zusammenschmolzen, sich aber bei längerem Erhitzen und Wasserzusatz wieder lösten und dadurch eine schwache Trübung der Flüssigkeit verursachten. Ehe beim Erkalten die eigentliche Krystallisation sich bildete, trübte sich die Lösung von ausgeschiedenen Öltröpfchen merklich. Die jetzt rein weissen Krystalle besassen aber keinen festen Schmelzpunkt, sondern schmolzen zwischen 120° und 131° und lieferten beim Erhitzen im Proberohr ohne augenscheinliche Zersetzung ein Sublimat, das nach kurzer Zeit wieder krystallinisch erstarrte, aber nach Lösung in Alkali und erneuter Abscheidung mit Säure lange, schmale Nadeln neben einigen dickeren, prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 133° bis 141° bei gleichzeitiger Zersetzung unter starker Bräunung hinterliess.

Da anfangs angenommen wurde, dass bei der Oxydation o-Benzoylbenzoesäure entstehen konnte, wurde nun eine Probe der obigen Krystallisation vom Schmelzpunkt 120°—131° einmal mit der fünffachen Menge rauchender Schwefelsäure im Ölbade bei 150° eine Stunde lang erhitzt, und ein zweites Mal ein Gemisch von zwei Teilen P_2O_5 und einem Teil des fraglichen Körpers nach Zusatz von Sand destilliert. Niemals aber gelang es, nachher Antrachinon nachzuweisen, was bei dieser Behandlung aus 0-Benzoylbenzoesäure hätte entstehen müssen. Auch das Resultat der Verbrennungs-

analyse des Körpers stimmte nicht auf Benzoylbenzoesäure:

0,1578 gr Substanz: 0,4418 gr CO_2; 0,0837 gr H_2O = C 76,36 %; H_2 5,93 %.

Berechnet für Benzoylbenzoesäure: C 74,33 %; H_2O 4,42 %.

Sodann wurde das Oxydationsprodukt mit wenig Benzol digeriert, und aus dem Gelösten wie ungelöst Gebliebenen die Kalksalze dargestellt, obgleich ersteres nach dem Verdunsten und Trocknen bei 85° sinterte und zwischen 126° und 143° schmolz, und letzteres einen Schmelzpunkl besass, der zwischen 125° und 140° lag. Nach dem Lösen in Wasser unter Zusatz von etwas Ammoniak und völligem Verjagen des Überschusses an letzterem durch Erwärmen wurde heiss mit Chlorcalciumlösung versetzt. Die beim Digerieren mit Benzol gelöste Säure bildete sofort ein unlösliches Kalksalz, das sich feinpulverig abschied, während dasjenige des von Benzol nicht gelösten Körpers erst nach einigen Minuten und zwar krystallinisch in Form feiner, weisser Nädelchen ausfiel und einmal ausgeschieden, selbst bei längerem Kochen mit Wasser nur noch wieder spurenweise in Lösung ging. Beide Salze wurden noch heiss abfiltriert und mit Wasser gut ausgewaschen. Zur Isolierung der freien Säuren schlämmte ich darauf jedes der Salze mit Wasser an, versetzte mit verdünnter Salzsäure und erwärmte gelinde. Nach langer Zeit erst trat klare Lösung ein, und zwar schied sich vom amorphen Kalksalz, kaum erkaltet, eine aus feinen, ziemlich kurzen, gefiederten, stumpfen Nadeln vom Schmelzpunkte 155°—157° bestehende Säure aus, vom krystallinischen dagegen eine solche erst nach einigen Stunden und nach vorangegangener Trübung; diese bildete lange, dünne Nadeln mit dem Schmelzpunkte 144°—147°.

Oxydation des öligen Teiles des Reaktionsproduktes.

2 gr des Öles wurden in 30 gr reinstem Aceton gelöst und in kleinen Portionen unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade mit 5,72 gr KMn_2O_4, $5^1/_2$ Atomen O entsprechend, gelöst in 50 gr Wasser, versetzt. Nach einigen Stunden wurde vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltriert und wieder des öfteren mit Aceton und heissem Wasser nachgewaschen. Der Braunsteinniederschlag wurde für sich mit Alkohol ausgekocht und die Auskochung mit dem vorhergehenden Filtrat vereinigt. Diese Flüssigkeit wurde zur Vertreibung des Acetons und Alkohols einige Zeit auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Beim Erkalten schied sich nach vorhergegangener milchiger Trübung Benzophenon in Form grünlicher Öltropfen am Boden ab. Dasselbe wurde mit Äther ausgeschüttelt und weiterhin in bekannter Weise als Benzophenonphenylhydrazin bestimmt.

Ein anderes Mal wurde vom Braunstein abfiltriert, der Braunstein samt Filter in einen Kolben gegeben, hieraus das Benzophenon mit Wasserdampf übergetrieben und schliesslich noch zur Bindung eventuell vorhandener freier Säure der Braunstein mit Sodalösung ausgekocht.

Die Lösung des resultierenden Kaliumsalzes wurde darauf weiter eingeengt und schied hierbei anfangs weissliche, bald aber gelb und schliesslich braun werdende, ölige bis harzige Massen ab. Das Filtrat davon, mit verdünnter Salzsäure versetzt, lieferte eine grösstenteils ölige Ausscheidung, welche mehrmals mit Äther ausgeschüttelt wurde. Letzteren trocknete ich mit geglühtem Natriumsulfat und liess ihn verdunsten. Hierbei blieb ein grünes, stark nach Essigsäure riechendes Öl zurück, das nach einem Tage ein wenig krystallinisch wurde. In der Annahme, dass sich auch Glykolsäure

gebildet habe, digerierte ich mit heissem Wasser, wobei übrigens die Essigsäure zum grossen Teil vertrieben wurde, liess erkalten uud hierauf die klar abgegossene und filtrierte Lösung im Vakuum für sich verdunsten. Es resultierten in grösserer Menge dieselben Krystalle wie sie sich anfangs im Öl gefunden hatten: sternförmig gruppierte, gefiederte Nadeln neben einzelnen kleinen Krystallen von Wetzsteinform. Sie fingen bei 119° an zu sintern und schmolzen zwischen 123° und 145°. Hiermit ist aber wohl die Anwesenheit von Glykolsäure ausgeschlossen, die schon bei 80° schmilzt.

Den Digestionsrückstand löste ich nach Zusatz von etwas Ammoniak in heissem Wasser, — hierbei schäumte die Lösung sehr stark, was auf eine hochmolekulare Verbindung schliessen lässt — verjagte durch Erhitzen das überschüssige Ammoniak und versetzte zur Bildung des Calciumsalzes mit überschüssiger Chlorcalciumlösung. Hierbei blieb die Flüssigkeit klar, und auch nach längerem Stehen in der Kälte schied sich nichts aus, ein Zeichen, dass die entstandenen Calciumverbindungen leicht löslich waren. Daher zersetzte ich diese wiederum mit verdünnter Salzsäure, wonach ich eine beträchtliche Krystallisation gewann, bestehend aus durchsichtigen, dünnen, teils rechteckigen, teils rhomboedrischen, schwach gelben Gebilden; dieser Körper sinterte bei 112° und schmolz unter Aufblähung zwischen 114° und 133° zu einer gelben Flüssigkeit zusammen. Das Filtrat hinterliess beim Verdunsten im Schälchen ebenfalls noch eine nicht unbeträchtliche Menge obiger Krystalle.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Untersuchung hat ergeben, dass durch die wasserentziehende Wirkung verdünnter Mineralsäuren das 1,1-Diphenylglycerin in ein Gemisch von Dihydroderivaten umgewandelt wird, die sich auf Grund ihres verschiedenen Aggregatzustandes und ihrer verschiedenen Löslichkeit in zwei Anteile scheiden lassen, einen krystallinischen Teil, der zum mindesten ein Gemisch zweier Körper darstellt, und in einen öligen Teil, der ebenfalls nicht einheitlicher Natur ist.

Aus dem krystallisierten Substanzgemisch lassen sich durch geeignete Behandlung mit Semikarbazid und Hydroxylamin einheitliche Semikarbazone resp. Oxime isolieren, deren Verhalten gegen die obengenannten Reagentien auf die Anwesenheit einer Karbonylgruppe im Molekül hinweist.

Da das Substanzgemisch fuchsinschweflige Säure rötet, kommt mindestens einem seiner Bestandteile Aldehydcharakter zu. Sein Verhalten gegen oxydierende Agentien ($KMnO_4$), das zur Bildung zweier aromatischer Säuren führt, deutet darauf hin, dass in diesem Substanzgemisch das ursprüngliche Kohlenstoffskelett des Diphenylglycerins in überwiegender Menge eine ringartige Anordnung erfahren hat; denn durch die Untersuchungen von K. Zahn[1]) ist festgestellt worden, dass das Ausgangsprodukt, das 1,1-Diphenylglycerin, sich bei der Oxydation in Benzophenon und Glykolsäure spaltet. Das in dem Molekül enthaltene, tertiäre Kohlenstoffatom bildet also den Angriffspunkt für das oxydierende Agens. Wäre demnach in dem krystallisierten Anhydrogemisch das Kohlenstoffskelett des Diphenylglycerins in seiner

1) H. Zahn, Dissertation, Erlangen 1908.

ursprünglichen Form noch erhalten geblieben, so hätte unbedingt bei der Oxydation an Stelle der aromatischen Säuren Benzophenon in überwiegender Menge entstehen müssen.

Noch komplizierter scheinen die Verhältnisse beim öligen Teile des Anhydrogemisches zu liegen. Auch aus diesem lassen sich durch Hydroxylamin und Semikarbazid neben öligen Produkten, die nicht näher untersucht wurden, krystallisierende Oxime und Semikarbazone isolieren. Auch in diesem Anhydrogemisch muss ein Körper aldehydartiger Natur vorhanden sein, da es ebenfalls fuchsinschweflige Säure färbt. Ein tiefergreifender Unterschied gegenüber dem krystallinischen Teile der Anhydroprodukte zeigt sich bei der Oxydation des flüssigen Anhydrogemisches, welches hierbei als Hauptprodukt Benzophenon liefert. Dies weist darauf hin, dass in ihm noch die ursprüngliche Gruppierung der Kohlenstoffatome des 1,1-Diphenylglycerins erhalten geblieben ist. Die bei der Oxydation in geringer Menge auftretenden, in Wasser leichter löslichen, krystallinischen Säuren zeigen den Charakter von Oxy- resp. Ketocarbonsäuren und dürften durch Umwandlung der aldehydischen Bestandteile des öligen Anhydrogemisches in die betreffenden Carbonsäuren entstanden sein.

Dass gerade die bei der Anhydrisierung des Diphenylglycerins auftretenden, aldehydischen Körper besonders labiler Natur sind, ergibt sich aus dem Verhalten des Anhydrisierungsgemisches bei der Vakuumdestillation. Die aus dem Destillationsprodukte abgeschiedene Natriumbisulfitverbindung wandelt sich sofort nach ihrer Isolierung in ein hochmolekulares, krystallisiertes, gegen oxydierende Agentien widerstandsfähiges Condensationsprodukt um.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Wintersemester 1906/07 bis Mitte Wintersemester 1908/09 im pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Erlangen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. C. Paal, für die überaus liebenswürdige Unterstützung durch Rat und Tat bei der Ausführung meiner Arbeit an dieser Stelle noch einmal meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Verfasser vorliegender Arbeit, Max Kinscher, kathol. Konfession, preussischer Staatsangehörigkeit, wurde am 24. April 1878 zu Fürstenwalde als Sohn des im Jahre 1887 verstorbenen Kgl. Eisenbahnstations-assistenten Emil Kinscher und seiner im Jahre 1894 verstorbenen Ehefrau Elisabeth, geb. Wildenhof, geboren. Er besuchte die Elementarschule zu Neurode, die Gymnasien zu Glatz und Frankenstein und widmete sich darauf dem Apothekerberufe.

Vom Wintersemester 1903/04 an studierte er an der Universität Erlangen zuerst Pharmazie und sodann Chemie und Nahrungsmittelchemie. Er bestand im Juni 1905 die pharmazeutische Approbationsprüfung, Ende November 1906 das Verbandsexamen und Juni 1908 die Hauptprüfung für Nahrungsmittelchemiker. Am 20. Oktober 1907 wurde er Unterrichtsassistent am pharm.-chemischen Institut der Universität Erlangen.